ЗАКРЕПЛЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

F. R. HARTLEY

Royal Military College of Science, Shrivenham,
Wiltshire, SN6 8LA, England

SUPPORTED METAL COMPLEXES

A New Generation of Catalysts

D. REIDEL PUBLISHING COMPANY

A MEMBER OF THE KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS GROUP

DORDRECHT/BOSTON/LANCASTER/TOKYO

Ф. Хартли

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКСЫ новое поколение катализаторов

Перевод с английского
канд. хим. наук Н. М. Бравой
канд. хим. наук М. В. Клюева
канд. хим. наук Л. А. Никоновой

под редакцией
д-ра хим. наук А. Д. Помогайло



Москва «Мир» 1989

ББК 24.5
Х22
УДК 54.44+542.97

Хартли Ф.

Х22 Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 360 с., ил.

ISBN 5-03-001038-6

Книга из зарубежной серии «Катализ металлокомплексами», посвященная новому направлению в области катализа, а именно катализу закрепленными или иммобилизованными комплексами, написана известным английским специалистом. Сделанное автором обобщение результатов исследований в этом направлении важно как в теоретическом плане — развитие общей теории катализа и выработка научно обоснованного подхода к подбору каталитических систем, так и в практическом отношении — улучшение технологических процессов за счет усовершенствования основных стадий (отделение и реактивация катализаторов и т. п.).

Для исследователей, преподавателей вузов, инженерно-технических работников, занятых приготовлением, изучением и применением катализаторов.

Х $\frac{1708000000-221}{041(01)-89}$ **74—89, ч. 1** **ББК 24.5**

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-001038-6 (русск.)
ISBN 90-277-1855-5 (англ.)

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В 70-е годы на основе простой, но многообещающей идеи — посредством физических или химических сил присоединить металлокомплексы (компоненты гомогенных каталитических систем) к твердой подложке-носителю — сформировалась новая область науки — катализ закрепленными комплексами. И хотя многие подходы к созданию иммобилизованных комплексов были заимствованы из ферментативного катализа, в этой области науки к настоящему времени сформировались свои конструктивные принципы и методологические подходы. Ее развитие осуществлялось по двум направлениям: катализ комплексами, закрепленными на неорганических (оксидных или минеральных) и органических (полимерных) подложках.

В основу концепции закрепления металлокомплексов заложены две задачи. Первая из них связана с получением устойчивых катализаторов с хорошей воспроизводимостью, активностью и селективностью (как у гомогенных систем), легко отделяемых от продуктов реакции и в идеальных случаях регенерируемых (как у гетерогенных систем). Таким образом, в практическом отношении закрепление металлокомплексов, как это первоначально предполагалось, должно сочетать преимущества и исключать недостатки каждого из основных типов катализаторов. Второй задачей является конструирование гетерогенизированных катализаторов с высокой концентрацией активных центров известного строения. В теоретическом плане осуществление такого замысла важно для лучшего понимания молекулярного механизма каталитических реакций. Последнее обстоятельство позволило бы приблизиться к решению фундаментальной проблемы — перейти от эмпирического к научно обоснованному подбору катализаторов, к предсказанию их каталитического действия.

Сразу же оговоримся, что, несмотря на популярность и плодотворность самой идеи, достижение указанных целей на практике оказалось намного сложнее, чем ожидалось; в частности, выяснилось, что нелегко получить однотипные, прочно закрепленные в условиях катализа металлокомплексы, причем возникло множество конкретных трудностей. Поэтому сам подход до

сих пор все еще далек от реализации своих потенциальных возможностей.

В этой связи появление книги Ф. Хартли (из серии «Катализ металлокомплексами» издательства «Рейдель») — важный вклад в развитие катализа закрепленными комплексами. Автор книги — крупный специалист в области катализа металлоорганическими соединениями, известный советскому читателю по ряду монографий*. Он является редактором (совместно с С. Патаи) серии монографий Elements of Organometallic Chemistry (The Chemical Society, London), Vol, 1, 1982; Vol. 2, 1985; Vol. 3, 1985; Vol. 4, 1987.

В предлагаемой монографии обобщены и систематизированы основные результаты экспериментальных исследований, затрагивающие почти все стороны этой междисциплинарной области. Книга формально может быть разделена на две почти равные по объему части. В первой из них анализируются основные приемы закрепления и методы исследования металлокомплексов на полимерных и минеральных носителях. До настоящего времени интуиция здесь играет существенную роль: обобщение конструктивных принципов функционализации носителей и их реакций с металлокомплексами поможет исследователям в целенаправленном создании катализаторов для конкретного применения, будет способствовать пробуждению творческой фантазии. Значительный интерес представляют материалы, касающиеся применения закрепленных металлокомплексов в катализе многочисленных промышленно важных реакций, особенно с участием моноксида углерода (гидроформилирование, карбонилирование метанола, процессы Фишера — Тропша, превращение синтез-газа). Автор поставил перед собой трудно решаемую задачу — охватить все аспекты катализа закрепленными комплексами, поэтому неудивительно, что не все главы удались ему одинаково хорошо; некоторые весьма важные реакции (в частности, окисление углеводородов, полимеризация и изомеризация олефиновых и ацетиленовых углеводородов), а также кинетические закономерности, аргументация роли носителя во многих случаях представлены весьма схематично и фрагментарно. Это вполне естественно: при такой форме изложения в одной, небольшой по объему монографии невозможно дать исчерпывающий анализ всего многообразия проблем закрепленных катализаторов. Вместе с тем в книге приведен обширный библиографический материал (насчитывающий более 1600 наименований), который позволит читателю подробнее ознакомиться с интересующими проблема-

---

* *Хартли Ф., Бёргес К., Олкок Р.* Равновесия в растворах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983; *Hartley F. R.*, The Chemistry of the Platinum and Palladium, Applied Science, London, 1973.

ми. Этой же цели служит и заключительная глава, посвященная дальнейшим применениям иммобилизованных комплексов, в которой автор пытается привлечь внимание к проблемам полифункционального катализа, перспективам повышения активности и селективности систем на основе закрепленных комплексов. Потенциальные преимущества закрепленных катализаторов могут быть следствием повышенной селективности, вызванной как благоприятной ориентацией субстрата в каталитическом акте, так и контролируемой стереохимией каталитических центров. К наиболее важным и интересным типам закрепленных металлокомплексов относятся те, в которых носитель не только выполняет функции нерастворимой подложки, но и является специфическим лигандом в окружении активного центра, подобно тому, как это имеет место в ферментативном катализе. Такое сочетание металлокомплекса и носителя обеспечивает создание необычайно активных и селективных катализаторов.

Поскольку книга Ф. Хартли охватывает исследования до 1983 г. включительно, в процессе редактирования перевода перед нами стояла дилемма: либо дать примечания, отражающие наиболее существенные результаты, не вошедшие в книгу, либо дополнить ее специальной главой. По просьбе автора мы остановились на втором варианте, полагая, что такой путь будет способствовать целостности восприятия книги; там же приведен дополнительный список литературы.

Уверен, что книгу с интересом прочтут советские читатели: в ней в доступной форме отражены основные достижения и проблемы, связанные с закрепленными комплексами металлов и катализом, в котором они участвуют; многие сведения заимствованы из труднодоступных источников. Вероятно, особую ценность книги нужно видеть в том, что она в равной мере будет полезна как начинающим исследователям и студентам (послужит им введением в увлекательную и перспективную область науки), так и научным работникам, активно использующим закрепленные металлокомплексы в своей практической деятельности (поможет им ознакомиться с достижениями в смежных областях, по-новому взглянуть на существующие катализаторы и наметить нетривиальные пути создания новых закрепленных металлокомплексов с интересными свойствами).

Перевод книги выполнен кандидатами хим. наук Бравой Н. М. (гл. 2—5), Клюевым М. В. (гл. 6—8), Никоновой Л. А. (гл. 1, 9—11).

А. Помогайло

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне доставляет большое удовольствие представить эту книгу советским ученым. Для любого автора перевод его работы на русский язык, на котором публикуются многие оригинальные химические исследования, — незаурядное событие. Я рассматриваю издание уже второй своей книги на русском языке как особую честь.

Мой интерес к закрепленным металлокомплексам явился следствием дискуссий с проф. А. Чарлзби, который изучал воздействие γ-излучения на полимеры. На формирование моих взглядов в этой области заметное влияние оказали работы д-ра А. Д. Помогайло. Поэтому мне особенно приятно, что именно он принял столь активное участие в издании моей книги в СССР.

Никто не может рассматривать область закрепленных металлокомплексов без признания весьма значительного вклада советских химиков. Например, проф. Ю. И. Ермаков выполнил основополагающие работы по синтезу, исследованию строения и изучению каталитических свойств металлоорганических комплексов, закрепленных на оксидах металлов.

В последней главе предлагается ряд направлений развития катализа закрепленными металлокомплексами. В современной промышленности такие катализаторы уже применяются в небольших масштабах. Я полагаю, что одним из первых крупных процессов с использованием закрепленных металлокомплексов будет процесс Фишера — Тропша, в понимание которого большой вклад внесли многие советские химики.

Ф. Хартли

Шривингем, 1988 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло уже 15 лет с тех пор, как появились первые патенты по полимерным закрепленным металлокомплексным катализаторам. В самом начале для закрепления ионных металлокомплексов в качестве носителей использовали ионообменные смолы. Вскоре был развит подход, основанный на ковалентном связывании металлокомплексов, и после довольно медленного старта последовал период интенсивных исследований в этой области во второй половине 70-х годов, когда фактически все известные гомогенные металлокомплексы изучались как закрепленные на носителях катализаторы. В качестве носителей использовали как полимерные материалы, так и неорганические оксиды, хотя большинство исследований было выполнено с комплексами на полимерных носителях, из которых наиболее широко применялся полистирол. В этот период исследований ставилась задача показать, что при разумном конструировании металлокомплексных катализаторов, закрепленных на полимерах, можно получить каталитические системы, превосходящие по некоторым параметрам известные гомогенные. Однако такая задача оказалась достаточно сложной, поскольку простое закрепление часто приводило к худшей модели гомогенного катализатора.

Среди множества обескураживающих результатов 70-х годов были и обнадеживающие, которые показывали, что при целенаправленном подходе к созданию закрепленных металлокомплексных катализаторов, основанном на оптимальном подборе металлокомплекса и носителя, могут быть созданы каталитические системы, обладающие такими преимуществами, как одновременно высокая селективность и специфичность, недостижимые в гомогенном катализе. Так было создано новое поколение катализаторов. Если считать, что гетерогенные и гомогенные катализаторы были первым и вторым поколениями катализаторов, то закрепленные металлокомплексные каталитические системы являются третьим поколением. Отсюда и название книги — «Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов».

Эта книга во многом продолжает обсуждение вопросов, затронутых в обзоре (см. ссылку [18] в гл. 1), написанном в 1975—1976 гг. и опубликованном в 1977 г. В ней описаны способы получения и использования закрепленных металлокомплексных катализаторов, намечены пути дальнейшего развития таких каталитических систем. Пока еще не существует закрепленных металлокомплексных катализаторов, которые широко применялись бы в крупнотоннажном промышленном производстве. Однако я считаю, что эта ситуация может постепенно измениться, если, в частности, большее внимание будет уделено исследованию механически прочных носителей, а не изучаемым в настоящее время механически непрочным носителям, таким, как полистирол. И те значительные преимущества, которые могут дать (при определенной комбинации носителя и закрепляемого комплекса) закрепленные металлокомплексные катализаторы для повышения активности, селективности и специфичности, вместе с легкостью отделения этих катализаторов от продуктов реакции, приведут, несомненно, к их широкому промышленному внедрению уже в ближайшем десятилетии. И предлагаемая книга, в которой автор попытался обобщить современное состояние дел в данной области, должна послужить прогрессу в этом направлении.

Написание такой книги, как эта, не может быть заслугой одного человека. Я весьма признателен Международному союзу химиков, снабдившему меня необходимым материалом, и моим студентам-исследователям из Саутгемптона и Шривингема. Хотелось бы выразить особую благодарность моим коллегам г-ну П. Визи, д-ру Д. Маккаффри, д-ру П. Николсону, проф. Дж. Дейвису и г-ну А. Сейеру, помогавшим в работе над книгой, а также д-ру С. Марри, без активной поддержки которого эта книга, вероятно, не вышла бы в свет. Я бесконечно признателен проф. Брайану Джеймсу и проф. Ренато Уго, сделавших мне предложение принять участие в серии изданий «Катализ металлокомплексами», написав эту книгу, и г-ну Яну Пристноллу из издательства «Рейдель» за сочувственное отношение к неизбежным задержкам в написании книги в тот известный период «большого беспорядка», который охватил систему высшего образования Соединенного Королевства в 80-е годы. И наконец, выражаю чувства глубокой признательности моей жене и дочерям за их понимание и терпение. Именно им и посвящаю эту книгу.

Ф. Хартли

Шривингем, 1984 г.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ac — ацетил
acac — ацетилацетон
Ar — арил
bipy — дипиридил
Bu — бутил
Bz — бензил
cod — циклооктадиен-1,5
cot — циклооктатриен-1,3,5
Cp — циклопентадиенил
Cys — цистеин
diop — 2,3-*o*-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
η — гапто
Et — этил
EXAFS — метод, основанный на изучении протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения
hfacac — гексафторацетилацетон
His — гистидин
μ — мостиковый лиганд
Me — метил
nbd — норборнадиен
Ⓟ — полимер (обычно полистирол)
Ph — фенил
Pr — пропил
py — пиридин
R — алкильная группа
{Si} — оксид кремния
Tos — тозил
tetrapy — тетрапиридил
TPP — тетрафенилпорфирин
АИБН — азобисизобутиронитрил
ДБА — днбензилиденацетон
ДМА — диметилацетамид
ДМБХ — 2,6-диметил-1,4-бензохинон
ДМФ — диметилформамид
ДМСО — диметилсульфоксид
ДМЭ — диметоксиэтан
ДФФЭ — бис(1,2-дифенилфосфино)этан
ДФХ — 3,3′5,5′-тетраметилдифенилхинон
ПВХ — поливинилхлорид
ТГФ — тетрагидрофуран
ТМХС — триметилхлорсилан
ТМЭДА — тетраметилэтилендиамин
КП — кросс-поляризация
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа
МУВ — вращение под магическим углом

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Катализ

Область катализа возникла и существует с тех пор, когда впервые произошла органическая реакция, катализируемая первым ферментом. В науке же развитие представлений о катализе началось лишь с 1836 г., после того как Берцелиус использовал термин «катализ» для описания ряда уже известных экспериментальных фактов. Так, в 1813 г. Тенард наблюдал разложение аммиака в присутствии металлов, а в 1825 г. Доберейнер показал, что диоксид марганца изменяет скорость разложения хлората калия. Слово καταλυσισ Берцелиус составил из двух греческих слов: κατα — префикс, означающий «вниз», «до конца», и λυσειν — глагол со значением «разбивать» или «разрушать». По-видимому, Берцелиус рассматривал катализатор как нечто, способное устранить препятствия для вступления молекул в реакцию. Действительно, это согласуется с другим значением греческого καταλυσισ, имеющим различный смысл — это либо гостиница, постоялый двор, таверна [1], либо результат отсутствия сдерживающих начал социального или этического характера, например мятеж, нарушение тишины и т. п. [2]. Популярная пресса использует сейчас слово «катализ» скорее в застольном смысле «сплачиваться» или «сходиться», чем в более литературном «разрушать до конца».

Катализатору можно дать такое определение: «Это вещество, которое увеличивает скорость приближения химической реакции к равновесию и не расходуется в ходе реакции». Как и полагается комитету, Совет по научным исследованиям Соединенного Королевства предложил более длинное, но вместе с тем и более точное определение [3]: «Говорят, что система катализируется, если скорость изменения на пути от состояния I к состоянию II увеличивается за счет контакта со специфическим материальным агентом, который не является компонентом системы ни в каком состоянии, а величина этого эффекта такова, что соответствует одному или большему числу следующих требований:

а) По существу измеримые изменения на пути от состояния I к состоянию II происходят только в присутствии этого агента.

б) Аналогичное увеличение скорости превращения наблюдается с тем же образцом агента в повторных экспериментах с использованием свежих реагентов.

в) Количество превращенного вещества во много раз больше, чем количество данного агента».

Первые попытки ученых соперничать с ферментами приводили обычно к системам, в которых катализатор и реагенты находились в отдельных фазах с разными поверхностями раздела. Такие катализаторы называют «гетерогенными». Однако недавно разработан ряд катализаторов, действующих в той же фазе, где находятся реагенты. Это «гомогенные» катализаторы. Из катализаторов такого типа для наших целей наибольший интерес представляют, несомненно, металлокомплексные катализаторы, растворимые в тех же растворителях, что и реагенты. Хотя гомогенные катализаторы впервые использовали для реакций ацетилена еще в 1910 г. [см., например, реакцию (1)],

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO \qquad (1)$$

настоящее развитие этой области началось в 40-х годах, когда из-за нехватки сырья в военное время в Германии ускоренными темпами шло исследование процессов на основе моноксида углерода и ацетилена для производства горючего и пластиков. Однако в случае гомогенных систем неизбежно возникает проблема отделения катализатора от продуктов после завершения реакции. Эти проблемы были столь существенны, что в промышленности отнеслись весьма сдержанно к возможности замены гомогенными процессами гетерогенных, в которых катализатор часто можно отделять одним из методов грубого фильтрования, например в устройствах типа циклона. Тем не менее бóльшая селективность гомогенных катализаторов, обусловленная их молекулярной природой и, как следствие, наличием лишь одного активного центра, позволяет рассчитывать на получение чистых продуктов с высокими выходами, что выгодно отличает эти катализаторы от гетерогенных. Активность гетерогенных катализаторов часто связана с присутствием на поверхности «дефектных центров», в числе которых может быть несколько центров разного типа, и конкуренцию между ними трудно подавить. В последние годы разработан целый ряд промышленных процессов на основе гомогенных катализаторов [4—5а].

Высокая селективность гомогенных катализаторов [5б] стимулировала поиск систем, сочетающих такие «активные молекулярные центры» гомогенных катализаторов с легкостью отделения гетерогенных катализаторов. Исследования проводились как в научных, так и в промышленных организациях.

В первых работах молекулярный катализатор закрепляли на нерастворимом носителе. Подход основывался на данных Меррифилда по закреплению ферментов для синтеза и деструкции пептидов на полистирольной смоле [6, 7]. В 1969 г. впервые появились сообщения [8—11] о закрепленных на сульфированном полистироле металлокомплексных катализаторах типа $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. После медленного начального периода исследования приобрели такой размах, что число ежегодных публикаций по закрепленным металлокомплексным катализаторам достигало нескольких сотен. Появился ряд хороших обзорных статей [12—33], причем особенно стоит рекомендовать обзоры [18, 23, 28, 30, 33]. До настоящего времени на Западе вышла только одна монография [34]. Публикация обзоров японских [35—37] и советских [38, 39] авторов свидетельствует об интересе к этой проблеме во всем мире. Промышленные процессы на основе закрепленных металлокомплексных катализаторов, за исключением катализаторов типа Циглера — Натта специального назначения (см. разд. 9.5), пока не внедрялись. По мнению автора данной монографии, прикладные проблемы будут решены в ближайшие несколько лет, поскольку сочетанием металлокомплекса и носителя можно увеличить селективность. Действительно, есть данные [40], что на фирме «Мобил» в середине 70-х годов на опытной установке осуществлен процесс гидроформилирования с использованием закрепленного на полимере родия. Дальнейшая промышленная разработка приостановилась только потому, что уже существующие и потенциальные рынки сбыта еще не столь велики, чтобы окупить создание укрупненной установки. Если бы спрос был достаточно большим, то процессу на основе закрепленного катализатора было бы отдано предпочтение.

Закрепленные металлокомплексные катализаторы составляют предмет данной книги. В этой главе мы рассмотрим все доводы за и против гомогенных и гетерогенных катализаторов, чтобы установить, каких преимуществ и недостатков можно ожидать для иммобилизованных металлокомплексных катализаторов. Затем рассмотрим другие разделы химии, где применяются закрепленные реагенты, чтобы читатель получил представление о том, в каких областях желательно использовать закрепленные металлокомплексные катализаторы, и выбрал подходящую для соответствующих разработок. Глава заканчивается кратким перечнем других подходов к решению проблемы соединения преимуществ гомогенных катализаторов, вытекающих из их молекулярной природы, с легкостью отделения гетерогенных катализаторов. Остальная часть монографии построена следующим образом. Сначала обсуждаются методы получения носителей (гл. 2), затем способы закрепления на них

металлокомплексов (гл. 3) и методы, позволяющие охарактеризовывать образующиеся продукты (гл. 4). В гл. 5 дан краткий обзор технологических аспектов применения закрепленных металлокомплексных катализаторов, гл. 6—10 посвящены использованию этих катализаторов в ряде реакций. В заключительной гл. 11 обсуждены перспективы развития области закрепленных катализаторов.

1.2. Почему металлокомплексы закрепляют

Закрепленные комплексные катализаторы, которые можно назвать «третьим поколением» катализаторов, в настоящее время вызывают все возрастающий интерес. Чтобы понять, с чем это связано, полезно рассмотреть преимущества и недостатки гетерогенных и гомогенных катализаторов по следующим пунктам.

а) Отделение катализатора. Основной недостаток гомогенных катализаторов состоит в проблеме отделения этих дорогостоящих катализаторов от продуктов после завершения реакции. Если для гетерогенных катализаторов проблему можно решить одним из методов грубого фильтрования, то отделение гомогенных катализаторов требует эффективной дистилляции или ионного обмена. Дистилляция — процесс эндотермический и, следовательно, стоит дорого, а если она недостаточно эффективна и приводит даже к небольшим потерям катализатора, то метод может стать просто неприемлемым из-за неэкономичности и (или) загрязнения продукта, что, например, в производстве продуктов питания недопустимо. Здесь уместно отметить, что успешное внедрение двух из промышленных гомогенных каталитических процессов — Вакер-процесса (окисление этилена в ацетальдегид [41]) и процесса фирмы «Монсанто» (карбонилирование метанола до уксусной кислоты [42]) по крайней мере отчасти связано именно с относительно низкими температурами кипения продуктов (20,8 и 117,9 °С для ацетальдегида и уксусной кислоты соответственно). Иногда, как, например, в гидрировании мягких жиров для получения компонентов маргарина, продукты разлагаются при температурах ниже температуры кипения (даже при пониженном давлении), так что дистилляция вообще не пригодна для отделения катализатора. Этот метод нельзя использовать и в тех реакциях, где образуются высококипящие побочные продукты, концентрация которых будет неуклонно расти, если их не удалять.

б) Эффективность. В гетерогенных системах каталитическая реакция осуществляется на поверхности катализатора, так что все те атомы или молекулы катализатора, которые не

находятся на его поверхности, остаются не использованными. В противоположность этому все молекулы гомогенного катализатора теоретически доступны как каталитические центры, и, следовательно, такие катализаторы потенциально эффективнее в расчете на количество катализатора, необходимое, чтобы катализировать реакцию на данную глубину превращения.

в) Воспроизводимость. К преимуществам гомогенных катализаторов по сравнению с гетерогенными относится и такое их свойство, как лучшая воспроизводимость, которую обеспечивают их вполне определенные стехиометрия и структура. Что же касается структуры поверхности гетерогенных катализаторов, то она сильно зависит как от метода приготовления катализатора, так и от его последующей «истории».

г) Специфичность. Данный гомогенный катализатор, вообще говоря, может иметь активный центр только одного типа и быть более специфичным, чем гетерогенный, на поверхности которого возможно присутствие нескольких активных центров в виде различных дефектов поверхности, а такие дефекты чрезвычайно трудно контролировать. Специфичность гомогенного катализатора часто можно селективно модифицировать, заменяя лиганды так, чтобы изменять либо электронную природу, либо стерические требования активного центра.

д) Возможности для контроля реакции. Строго определенная структура обеспечивает наряду со специфичностью еще одну связанную с ней особенность гомогенных катализаторов — их легче, чем гетерогенные, модифицировать для контроля реакции. Так, при переходе от гомогенного катализатора [Rh(acac)(CO_2)] к [Rh(acac)(CO)(PPh_3)] в гидроформилировании гексена-1 соотношение альдегидов нормальный : разветвленный меняется от 1,2 : 1 до 2,9 : 1 [43], а замена PPh_3 на PPh_2 (*п*-стирил) дополнительно увеличивает это соотношение до 3,9 : 1 [44]. Такого целенаправленного совершенствования активных центров гетерогенных катализаторов с их малоизвестной структурой добиться трудно.

е) Термостабильность. Термостабильность гетерогенных катализаторов типа чистых металлов и оксидов металлов часто намного выше, чем гомогенных. Поскольку скорости большинства реакций возрастают с повышением температуры, возможность работы при высоких температурах может быть преимуществом катализатора. Следует, однако, отметить, что повышенные температуры не всегда благоприятны для проведения реакций, так как в некоторых из них существуют предварительные равновесные стадии, для которых высокие температуры нежелательны. Это особенно относится к реакциям с участием олефинов. Для них изменение энтропии на стадии образования

комплекса металл — олефин почти всегда имеет отрицательное значение, так что устойчивость этих комплексов уменьшается с ростом температуры [45]. Более низкая термостабильность гомогенных катализаторов часто компенсируется их значительно бо́льшими активностями при низких температурах и давлениях.

ж) **Чувствительность к кислороду и влаге.** Часто гомогенные катализаторы представляют собой металлоорганические соединения, содержащие металл в низкой степени окисления. Они, естественно, чувствительны к кислороду и влаге. Однако и для гетерогенных катализаторов «мягкие» лиганды нередко являются ядами в значительно большей степени, чем для гомогенных.

з) **Растворитель.** Набор подходящих растворителей для гомогенных систем часто ограничен растворимостью катализатора; ясно, что в случае гетерогенных систем проблем такого рода не возникает.

и) **Коррозия и покрытие стенок реактора.** Промышленное применение некоторых гомогенных катализаторов потребовало решения ряда практических вопросов, связанных с коррозией и необходимостью покрывать стенки реактора, т. е. решения тех задач, которые не были очевидными, пока реакции проводили в стеклянных сосудах в лабораторных условиях. Один из примеров процесса, для которого пришлось решать серьезную проблему коррозии стенок реактора, — окислительное ацетилирование этилена в винилацетат на катализаторе палладий(II):

$$C_2H_4 + NaOAc \xrightarrow[HOAc]{Pd^{II},\ Cu^{II},\ O_2} CH_2CHOAc \qquad (2)$$

Хотя сама идея создания закрепленных катализаторов возникла из стремления объединить преимущества гомогенных катализаторов, обусловленные их молекулярной природой (особенно селективность и возможность контролировать реакцию), с важнейшим свойством гетерогенных катализаторов — легкостью отделения после реакции, опыт показал, что сочетание носителя и катализатора может дать полезные эффекты их взаимного содействия. Так, закрепление на носителе может привести к следующим результатам:

1. Носитель может быть не просто инертной основой, а играть положительную роль — способствовать предпочтительной ориентации субстрата у каталитического центра и промотировать тем самым селективность [45а]. Это, конечно, та же функция, которую уже многие тысячелетия выполняет белковая основа многих ферментов в природе. Именно этот эффект, как

полагают, и обеспечивает в основном 3,5-кратное увеличение селективности (соотношения альдегидов нормальный : разветвленный) при гидроформилировании гексена-1, катализируемом закрепленным на полипропилене [Rh(acac)($Ph_2PC_6H_4CH=$$=CH_2$-*n*)CO], по сравнению с реакцией на этом же, но незакрепленном комплексе родия [44].

2. Органические функциональные группы, ковалентно связанные с поверхностью кристаллических твердых соединений или полимеров, подвергаются специфическому воздействию, которое может изменять их реакционную способность по сравнению с аналогичными малыми молекулами [45б]. Таким образом, возможно отличие в химических свойствах иммобилизованных комплексов металлов и их гомогенных аналогов.

3. Закреплением металлокомплекса на носителе с эффективными полидентатными лигандами можно благоприятным образом менять стереохимию вблизи иона металла. Это хорошо иллюстрирует селективность платиновых катализаторов на найлоне в гидрировании бензола [46]. Так, платина, закрепленная на найлоне-66, -6 и -610, катализирует образование циклогексена, тогда как платина на найлоне-3, хотя и активна в каталитическом гидрировании, приводит исключительно к циклогексану.

4. Закрепление металлокомплексов может изменять положение равновесия между ионами металлов и окружающими их лигандами. Несомненно, именно это происходит при закреплении комплексов родия(I) на фосфинированных носителях и объясняет данные по гидроформилированию олефинов: с уменьшением соотношения фосфор : родий селективность закрепленных катализаторов возрастает намного больше, чем гомогенных [44, 47].

5. Закрепление комплекса позволяет иногда стабилизировать каталитически активную, но неустойчивую в обычных условиях структуру комплекса. Часто этого удается достичь разделением активных центров, предотвращая тем самым димеризацию с образованием стабильных неактивных частиц. Именно таков механизм дезактивации многих родиевых(I) систем [48]. Активация путем создания изолированных центров очень важна в каталитическом гидрировании на гидридах титаноцена [49] и в полимеризации олефинов на оксидах хрома [50] (обе системы подробно обсуждаются в гл. 6 и 9). Хотя разработке закрепленных катализаторов с изолированными металлокомплексными активными центрами уделяется много внимания, их часто используют в растворителях, вызывающих набухание носителя. Поэтому столь важна работа [50а], в которой методом ИК-спектроскопии изучалось действие таких растворителей на изолированность активных центров в реакции

$$Ⓟ\text{—}PPh_2 + [Co(NO)(CO)_3] \xrightarrow{25\,°C} [Co(Ⓟ\text{—}PPh_2)(NO)(CO)_2]$$
$$\nu_{NO} = 1755\ см^{-1}$$
$$\downarrow 70\,°C$$
$$[Co(Ⓟ\text{—}PPh_2)_2(NO)(CO)] \qquad (3)$$
$$\nu_{NO} = 1710\ см^{-1}$$

Когда $[Co(NO)(CO)_3]$ реагирует со слабосшитым или сшитым 20% дивинилбензола фосфинированным полистиролом без растворителя или в присутствии *н*-гексадекана, в котором носитель набухает слабо, образуется комплекс состава 1 : 1. Однако при добавлении *м*-ксилола, вызывающего сильное набухание полимера, происходит быстрое взаимодействие мономерных центров и образуется комплекс состава 1 : 2. Таким образом, только наличия сшивок еще не достаточно для того, чтобы изолировать активные центры при набухании полимерного носителя в соответствующих растворителях [50а]. Кинетику взаимодействий с участием активных центров в зависимости от степени сшивания и природы растворителя изучали на целом ряде других реакций [50б—50д]. В качестве примера можно привести реакцию (4) с образованием мономера

$$[(Ⓟ\text{—}CH_2C_5H_4)FeH(CO)_2]$$

и реакцию (5) с образованием димера на незакрепленном аналоге, а также реакцию (6) обмена функциональными группами в самом носителе:

$$2\,Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_5H_5 + [Fe_2(CO)_9] \xrightarrow[ТГФ]{кипячение}$$
$$\longrightarrow 2\left[Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_5H_4Fe(H)(CO)(CO)\right] + 5\,CO \qquad (4)$$

$$2\,Cp + [Fe_2(CO)_9] \longrightarrow 2\,[FeCpH(CO)_2] + 5\,CO$$
$$\downarrow$$
$$[FeCp(CO)_2]_2 + H_2 \qquad (5)$$

$$\text{(P)}\langle^{CH_2\overset{+}{N}Me_2(н\text{-}Bu)OAc^-}_{CH_2Cl} \xrightarrow[4\,^\circ C]{\text{диоксан}} \text{(P)}\langle^{CH_2\overset{+}{N}Me_2(н\text{-}Bu)Cl^-}_{CH_2OAc} \qquad (6)$$

Если фотоактивация гомогенных катализаторов происходит путем индуцированного светом вытеснения лиганда или расщепления связи металл — металл, то рекомбинация образующихся частиц может легко привести к их дезактивации. Однако с помощью носителя можно предотвратить процесс дезактивации и стабилизировать координационно-ненасыщенные частицы. Это и было продемонстрировано закреплением $[RuL(CO)_4]$ и $[Ru_3L_3(CO)_9]$ на оксиде кремния с большой площадью поверхности [50e].

6. Исключительно высокую селективность фермента часто обеспечивает одновременное действие каталитически активных центров не одного, а нескольких типов [51]. Превосходным примером этого кооперативного действия активных центров может служить катализ гидролиза ненасыщенных сложных эфиров кислотными ионообменными смолами, в которых часть протонов кислотных центров замещена ионами серебра(I) [52]. Такое замещение повышает скорость гидролиза ненасыщенного эфира за счет взаимодействия его олефиновой боковой цепи с серебром(I); эфир становится «привязанным», а в это время соседние кислотные центры катализируют гидролиз.

7. Иногда носитель, на котором закреплен комплекс металла, до некоторой степени защищает каталитически активные частицы от отравления ядами, например водой или атмосферным кислородом. Так, вода — это яд для катализаторов типа льюисовых кислот, в частности хлорида алюминия(III). Однако $AlCl_3$, закрепленный на полистироле, практически нечувствителен к влаге при работе с ним на воздухе [53]. Хорошо известна и неустойчивость растворимых фосфиновых катализаторов родия(I) в присутствии кислорода. Но сейчас уже есть несколько примеров аналогичных, но закрепленных комплексов родия(I), не разлагающихся под действием кислорода; все операции, связанные с фильтрованием и возвращением их в цикл, можно проводить непосредственно на воздухе без специальных предосторожностей [54—56]. Пониженная чувствительность к кислороду обнаружена и для закрепленных фосфиновых комплексов палладия(0) [57].

Ясно, что конечная цель исследований в области закрепленных катализаторов состоит в том, чтобы, имитируя природу, использовать активные центры носителя и катализатора в качестве единого целого для создания высокоэффективных катализаторов, действующих по тем же принципам, что и ферменты.

Определенный прогресс в этом направлении уже достигнут. Как подчеркивают авторы работы [58], чтобы реализовать полностью преимущества иммобилизованных металлокомплексов, вряд ли обязательно выбирать те же самые лиганды, которые обеспечивают эффективность гомогенного катализатора. Например, лиганд гомогенного катализатора должен быть достаточно прочно координирован с металлом, так как при потере лиганда может произойти восстановление иона до свободного металла. Диссоциация же лигандов на носителях значительно затруднена, и могут быть использованы лиганды, образующие более слабые связи, причем с такими электронными и стерическими преимуществами, которые нельзя реализовать в условиях гомогенного катализа.

Один из способов повышения селективности состоит в закреплении комплекса металла внутри полостей сшитого полимера. Диффузия реагентов внутрь полимера и к активному центру обеспечивает селективность, если реагент представляет собой смесь соединений. Однако такая селективность достигается за счет неизбежного снижения активности катализатора. Если активность все же существенна, то необходимо расположить все активные центры на поверхности, а еще лучше сделать так, чтобы они «свисали» с поверхности носителя и эффективно «растворялись» в реакционной среде. Некоторые исследования в этом направлении уже выполнены. Так, между полистирольной подложкой и «подвеской» из дифенилфосфиновых групп вводили цепочку из 13 атомов, и комплексы родия(I) на таком носителе имели сравнимую с наблюдаемой для их гомогенных аналогов и даже намного бóльшую гидрирующую способность [59].

1.3. Требования, предъявляемые к катализаторам

Если катализатор предназначается для промышленного применения, то желательно, чтобы он удовлетворял нескольким требованиям. Он должен быть высокоселективным, поскольку в противном случае высокая стоимость разделения продуктов может стать серьезным препятствием для его практического применения. Он должен обладать достаточной активностью, отнесенной к единице внутреннего объема реактора, а его стоимость в расчете на единицу производимого продукта должна быть низкой. Другими словами, число каталитических циклов будет большим. Если металлокомплекс закреплен только на поверхности носителя, то его активность на единицу объема реактора мала. Поэтому обычно применяют пористые носители, хотя даже в таких случаях необходимо учитывать размеры гранул, поскольку диффузия и массоперенос внутри гранул меньше, чем в объеме раствора.

В большинстве реакторов используют энергичное перемешивание, так что катализатор должен иметь механическую прочность, иначе не избежать его разрушения. Многие реакции экзотермичны, и для нанесенного катализатора необходима не только устойчивость при достаточно высоких температурах, но и соответствующие свойства теплопереноса, чтобы происходило рассеяние того тепла, которое генерируется на активном центре в ходе каталитической реакции. И, конечно, основное требование — химическая инертность носителя к реагентам, продуктам и растворителю при заданном температурном режиме катализируемой реакции — также должно выполняться.

1.4. Типы носителей

Разработаны закрепленные комплексные катализаторы двух больших классов. В катализаторах первого класса металлокомплекс привязывают к носителю с помощью одного из его лигандов, как, например, в $[(\wr\text{-}PPh_2)Rh(PPh_3)_2Cl]$, где $\wr\text{-}PPh_2$ = закрепленный дифенилфосфин, причем окружение иона металла при закреплении не меняется. При получении катализаторов второго класса реакция металлокомплекса с носителем состоит в замещении лигандов металла группами, образующими по существу часть носителя, как в реакциях

$$Zr(CH_2Ph)_4 + \begin{matrix} \wr \\ Si{-}OH \\ | \\ Si{-}OH \\ \wr \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \wr \\ Si{-}O \\ | \\ Si{-}O \\ \wr \end{matrix} \!\!>\! Zr \!<\! \begin{matrix} CH_2Ph \\ CH_2Ph \end{matrix} + 2\,PhCH_3 \qquad (7)$$

$$(-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-)_n + Mo(CO)_6 \longrightarrow (-CH_2-\underset{C_6H_5Mo(CO)_3}{CH}-)_n + 3\,CO \qquad (8)$$

В обоих классах катализаторов используются носители двух типов — органические полимеры и неорганические оксиды, и каждый тип носителя имеет свои преимущества и недостатки. Существенное различие между ними определяет степень их возможной функционализации. Для неорганических носителей верхний предел содержания монофункциональных групп составляет 1—2 мэкв./г матрицы, а для органических носителей — до 10 мэкв./г матрицы [30].

Для характеристики закрепленного катализатора важны по крайней мере три аналитических параметра: процент замещения, распределение любого агента, связанного с носителем,

и структура этого агента. Процент замещения обычно определяют по данным микроанализа. Важно, однако, знать, какова степень однородности, поскольку функционализация может быть или не быть однородной. Если скорость реакции функционализации велика по сравнению со скоростью диффузии реагентов, это приведет к постепенному заполнению функциональными группами наружной стороны частицы в большей степени, чем ее внутренней части. При больших скоростях диффузии функционализация будет более однородной. Как мы увидим в гл. 2, очень часто функционализация является многостадийным процессом, причем любая промежуточная функциональная группа, которая не прореагирует в последующих стадиях, останется на носителе. Кроме того, на носителе может закрепиться продукт какой-либо побочной реакции, происходящей в ходе введения функциональной группы. При взаимодействии металлокомплекса с носителем возможны нежелательные реакции его с другими группами, а не только закрепление на предназначенных для этого группах. Хорошим примером тех проблем, которые могут возникнуть, служит введение фосфиновых или аминных групп в полистирол через промежуточное хлорметильное производное (см. подразд. 2.2.1б). Если в исходном полимере первоначальное число хлорметильных групп велико, то может происходить кватернизация только что введенных фосфиновых (или аминных) групп:

$$\text{Ⓟ}\!-\!CH_2Cl + \text{Ⓟ}\!-\!PR_2 \longrightarrow \text{Ⓟ}\!-\!CH_2\overset{+}{P}(\text{Ⓟ})R_2Cl^- \qquad (9)$$

Даже в выпускаемых промышленностью смолах с третичными аминогруппами от 10 до 15% атомов азота находятся в виде четвертичных солей аммония [33]. Однородность функционализации можно определять с помощью метода электронного микрозонда (разд. 4.4) [60].

О строении связывающей группы обычно судят исходя из метода получения и последующих реакций. Однако с появлением метода ЯМР для изучения твердого тела стало возможным более детально исследовать этот аспект функционализации (см. разд. 4.3.5). Ценность данных, полученных этим методом, уже продемонстрирована, в частности, для фосфинированных носителей. Оказалось, что при введении даже одной алкильной группы в *пара*-положение одного из фенильных колец трифенилфосфина резко возрастает чувствительность фосфина к кислороду воздуха [61, 62]. Установлено, что один из выпускаемых промышленностью дифенилфосфинированных полистирольных носителей поставляется с высоким содержанием фосфиноксида

[62]. Для характеристики природы связывающих групп иногда оказывается полезной ИК-спектроскопия, однако это не столь чувствительный метод, и при низких степенях функционализации он малоинформативен.

Существуют два основных типа носителей — органические полимеры и неорганические носители, в основном оксиды металлов. Рассмотрим каждый из этих типов носителей отдельно.

1.4.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

К органическим полимерам, используемым в качестве носителей, относятся полистирол, полипропилен, полиакрилаты, поливинилхлорид. Преимущества полимеров по сравнению с другими носителями состоят в следующем [62а]:

1. Полимеры, особенно содержащие арильные группы, легко функционализировать.

2. Поверхность большинства углеводородных полимеров в отличие от оксидов металлов химически инертна и, следовательно, не мешает реакциям каталитических групп.

3. Полимеры, в частности сополимер стирола с дивинилбензолом, с широкой гаммой физических свойств вполне доступны. Их пористость, площадь поверхности, а также растворимость можно менять, варьируя степень сшивания [63—63б]. Так, в случае са́мого изученного до сих пор полимера — полистирола изменение степени сшивания позволяет получать носители с почти непрерывно меняющимися свойствами — от фактически растворимого материала (полистирол со степенью сшивания 2% можно изучать методом ЯМР в растворе) до практически нерастворимого полимера, сшитого 20% дивинилбензола.

Основной недостаток полимеров — их плохая способность к теплопереносу. Кроме того, во многих случаях они имеют неудовлетворительные механические свойства и их нельзя использовать в реакторах с перемешиванием, поскольку в этих условиях они измельчаются в порошок. В последнее время особое внимание уделяется полимерам, обладающим высокой механической прочностью, типа полипропилена [44, 63в, 63г] и полифениленоксидов [63д]. Применение полимеров промышленного производства весьма заманчиво во многих отношениях, однако строение таких полимеров не всегда надежно установлено и часто они содержат примеси неизвестного состава, а при разработке закрепленных катализаторов важно иметь чистый носитель вполне определенного строения.

Физические свойства полимеров меняются в широких пределах в зависимости от молекулярной массы, химической природы мономера или комбинации мономеров и условий полимеризации, которые влияют на строение молекул полимера и их

взаимодействие друг с другом. По существу есть три основных типа полимеров, хотя на практике приходится иметь дело с целым набором материалов, занимающих по свойствам промежуточное положение между этими тремя предельными типами полимеров:

1. Гели (гелеобразные полимеры) или микропористые полимеры представляют собой особенно простой тип полимера, в котором длинные пучки полимерных молекул либо слабосшиты, либо просто хаотически запутаны. Гель углеводородных молекул, например полистирола, очень похож на углеводородную жидкость. Молекулы находятся в постоянном хаотическом движении и могут размещать внутри себя химически сходные молекулы, например другие углеводороды в больших концентрациях, и отталкивать полярные молекулы типа воды. Малые молекулы типа бензола могут быстро диффундировать через гель, встречая почти столь же незначительное сопротивление диффузии, что и в растворах длинных углеводородных молекул. В таких гелях свободная диффузия способствует не только транспорту реагентов и продуктов к каталитическому центру и от него, но и облегчает также теплоперенос. Гелеобразные полимеры можно использовать в углеводородных растворителях в сущности как растворимые носители, которые после окончания реакции можно отделять либо осаждением, меняя растворитель, либо методом осмоса, например мембранным фильтрованием [64—67]. В полярных растворителях, которыми часто пользуются при проведении некоторых каталитических реакций, например гидрирования, гелеобразные полимеры не только не набухают, но стремятся закрывать поры [63а].

2. Макросетчатые, или макропористые, полимеры имеют хорошо контролируемые регулярные сшивки (сетки), которые создают большую внутреннюю поверхность полимера [30, 63]. Такие полимеры можно получать либо из стирола с дивинилбензолом в качестве сомономера, либо из акрилатов. Помимо присущей им пористости в сухом состоянии, макросетчатые полимеры часто способны набухать. Так, сшитый полистирол набухает в бензоле. Донорные лиганды можно закреплять как внутри полимера, так и на его поверхности. Ясно, что в этом случае внутренние каталитические центры не столь доступны для реагентов, как в гелях. Тем не менее тщательный контроль степени сшивания позволяет регулировать доступ к активным центрам, закрепленным на макросетчатом полимере, и таким путем повышать селективность катализатора. Так, скорости гидрирования ряда олефинов в бензольном растворе в присутствии $[Rh(Ⓟ{-}PPh_2)(PPh_3)_2Cl]$, где Ⓟ$-PPh_2$ — сшитый 2% дивинилбен-

зола фосфинированный полистирол с размерами зерен 100—200 меш, уменьшаются по мере увеличения объема олефиновой молекулы в ряду гексен-1 $\gg$ циклогексен $\gg$ циклооктен $>$ циклододецен $\gg$ Δ^2-холестен [68]. Это тот самый эффект, который можно использовать для региоселективного восстановления двойной связи боковой цепи стероида 1 с сохранением кратной связи большого стероидного ядра:

$O-C(=O)-(CH_2)_8CH{=}CHCH_3$

1

$\xrightarrow[\text{полимер}]{H_2, Rh(I)/\text{фосфинированный}}$

$O-C(=O)-(CH_2)_{10}-CH_3$

(10)

На гомогенных катализаторах восстанавливаются обе двойные связи этого стероида [68а].

3. Вспученные полимеры или «воздушные зерна» (popcorn) [69, 70] спонтанно образуются в установках полимеризации и сополимеризации бутадиена, особенно легко при сополимеризации бутадиена и стирола. Они представляют собой твердые, пористые, непрозрачные материалы, которые частично набухают в бензоле и четыреххлористом углероде и не растворяются во всех обычных растворителях.

Как уже отмечалось, органические полимерные носители особенно привлекательны тем, что дают возможность обеспечивать дополнительную селективность катализатора за счет контроля скоростей диффузии реагентов внутри полимера. Такую селективность можно получить, безусловно, лишь ценой снижения активности. Скорости диффузии в жидкостях составляют обычно $\sim 10^{-5}$ см/с, тогда как в полимерных матрицах они имеют значения, как правило, на порядок ниже ($\sim 10^{-6}$ см/с) [30]. Если скорость химической реакции больше скорости диффузии, то потенциальная активность катализатора не реализуется, и закрепленный катализатор менее активен, чем его гомогенный аналог. К обычным методам снижения диффузионных ограничений в реакциях закрепленных катализаторов относятся следующие: уменьшение размера частицы, увеличение общей площади поверхности катализатора, например использованием

гелеобразного полимера, и создание бимодального распределения размеров пор в полимере, что обеспечивает быструю диффузию через соответствующую часть катализатора. Поскольку скорость диффузии внутри полимера зависит от природы его пористой структуры, на нее влияет не только степень сшивания, но и степень набухания полимера в присутствии реагентов и соответствующих растворителей. Например, в случае полистирола растворители, более полярные, чем бензол, уменьшают ширину пор вследствие меньшего набухания и создают градиент полярности между растворителем в объеме и локальным окружением активного центра [68]. Первый из эффектов уменьшает скорость диффузии объемистых реагентов, тогда как второй избирательно повышает скорость диффузии неполярных реагентов. Так, по мере увеличения содержания этанола в системе бензол — этанол скорость гидрирования неполярных олефинов в присутствии иммобилизованных на полистироле катализаторов растет до тех пор, пока содержание этанола не станет столь высоким, что в результате сильного сокращения пор селективность будет определяться только размерами молекул. Таким образом, правильным выбором как растворителя, так и полимера можно в какой-то степени контролировать пористость и получить катализатор с избирательной активностью по отношению к субстратам с разной формой и величиной молекул [16, 68].

1.4.2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ

Неорганические носители выгодно отличаются от органических аналогов повышенной механической прочностью и термостабильностью в сочетании с подходящими свойствами теплопереноса. Довольно часто верхний предел термостабильности катализаторов, закрепленных на органических полимерах, определяется устойчивостью полимера, а не комплекса металла [28]. В качестве неорганических носителей используют оксиды кремния и алюминия, стекла, глины, цеолиты. Некоторые неорганические носители типа силикагеля не обладают химической стойкостью и гибкостью органических полимеров. В то же время существуют большие возможности для применения глин. Гибкость, хотя она часто желательна, не всегда является ценным качеством. В частности, если дезактивация катализатора происходит в результате димеризации, то применения гибких полимеров в качестве носителей следует избегать, заменяя их неорганическими носителями или органическими сильно сшитыми полимерами. И наоборот, отсутствие гибкости цепей полимера также может привести к осложнениям, поскольку расстояние между поверхностью и функциональной группой в некото-

рых случаях может быть решающим фактором для проявления каталитической активности [71]. Например, родиевые(I) катализаторы гидроформилирования, закрепленные на фосфинированном оксиде кремния с короткими цепочками между SiO_2 и фосфином, менее активны, чем закрепленные на носителе с более длинными цепочками. Аналогичный эффект наблюдали для гетерогенизированных ферментов [51].

Хотя и существуют такие ситуации, когда изменения в скоростях диффузии могут быть неблагоприятными, известно множество примеров того, что возможность контролировать диффузионные факторы оказывается полезной. Для органических полимеров такую возможность часто трудно реализовать, поскольку набухание является функцией как температуры, так и растворителя. Неорганический же носитель со стабильными диффузионными характеристиками можно выбрать для большинства условий проведения реакции [20]. Цеолиты, для которых хорошо известно, как регулировать размеры их пор, в этом отношении особенно ценны [72—76], хотя как носители они сравнительно мало изучены. Если желательно контролировать диффузию за счет набухания, то можно использовать природные силикаты, так называемые смектиты*. Это довольно распространенные минералы [77], к числу которых относятся гекторит и монтмориллонит со структурой типа слюды: кристаллиты состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов (рис. 1). Однако в отличие от слюды катионы в этих минералах можно легко обменивать, например, на катионные родиевые комплексы [77—81а]. Внутрикристаллические полости могут разбухать при заполнении водой, спиртами и другими органическими растворителями, причем степень набухания зависит от природы катионов внутри слоев, субстрата и плотности отрицательного заряда на слоях силиката.

Большинство неорганических оксидных носителей имеет поверхностные гидроксильные группы, используемые для эффективного связывания. Иногда присутствие этих поверхностных групп, создающих очень полярную поверхность, нежелательно в уже готовом катализаторе, и в таких случаях их удаляют. Для этих целей обычно используют реакцию с хлорсиланом и получают неполярную липофильную поверхность. Такая методика хорошо известна в газовой хроматографии, где она широко применяется для модификации носителей. Как силилирующий агент особенно эффективен *трет*-бутилдиметилхлорси-

---

* О строении, некоторых физико-химических свойствах, природе активной поверхности слоистых силикатов см. обзор: *Розенгарт М. И., Вьюнов Г. М., Исагулянц Г. В.* Слоистые силикаты как катализаторы. — Успехи химии, 1988, т. 57, с. 204 и цитированную там литературу. — *Прим. перев.*

лан, в 10^4 раз более устойчивый к гидролизу, чем другие силилирующие агенты [82].

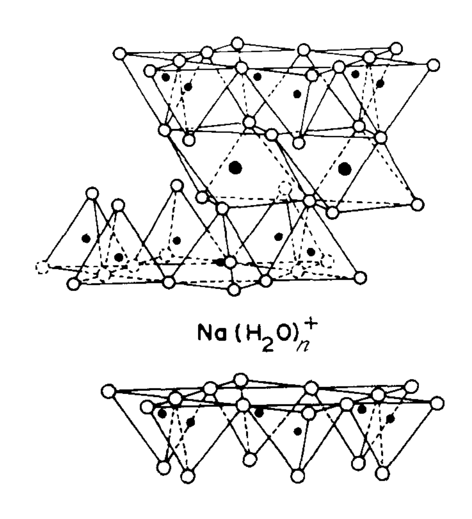


Рис. 1. Структура гекторита.

Атомы кислорода силикатных слоев изображены светлыми кружочками. Верхние и нижние слои тетраэдрических пустот заняты в основном кремнием. Центральные слои октаэдрических пустот заполняют магний и литий. Обмен ионами происходит главным образом в слоях, содержащих сольватированные катионы натрия [78].

1.5. Химически модифицированные электроды

В настоящее время значительное внимание уделяется химическому закреплению металлокомплексов на поверхности электродов и фотоэлектродов. Редокс-соединения иммобилизуют на поверхности электрода с целью использовать их в качестве медиаторов для переноса электрона между поверхностью электрода и окружающим раствором [83—95]. Хотя в дальнейшем с подобными системами мы не будем иметь дела в этой монографии, читатель должен знать об их существовании, так как некоторые методы изготовления и характеристики модифицированных электродов имеют непосредственное отношение к методам получения и характеристики закрепленных катализаторов.

1.6. Иммобилизованные ферменты и реагенты для органических синтезов

Как уже упоминалось в разд. 1.1, идея закрепления металлокомплексов возникла и получила развитие после пионерской работы Меррифилда по закреплению ферментов. Некоторые

методы иммобилизации ферментов и комплексов металлов имеют много общего; читателю, интересующемуся этими вопросами, можно рекомендовать ряд обзоров и монографий [96—101]. Представление об области органических реагентов, закрепленных на полимерах и оксиде кремния, которая также не будет рассматриваться в данной книге, читатель может получить из обобщающих публикаций [102—115].

1.7. Трехфазный катализ

Межфазный катализ [116—120] оказался очень ценным методом промотирования реакций водорастворимых соединений с нерастворимыми в воде веществами. Например, реакцию между цианидом натрия и алкилбромидом можно ускорить, добавляя краун-эфир к суспензии водного цианида натрия в бензольном растворе алкилбромида. С другой стороны, поверхностно-активное вещество может диспергировать органическую фазу в водной фазе с образованием мицелл, ускоряя тем самым реакцию. Если использовать четвертичную соль типа R_4N^+ с довольно длинными алкильными группами, то растворимость катиона станет достаточной для перевода цианида в органическую фазу. В последнее время в этой области получило развитие новое направление, суть которого состоит в закреплении четвертичной аммониевой или фосфониевой соли на полимере [121—126]. Таким путем создается полимерная третья фаза, в которую одновременно переносятся компоненты органической и водной фаз и там реагируют (схема 1).

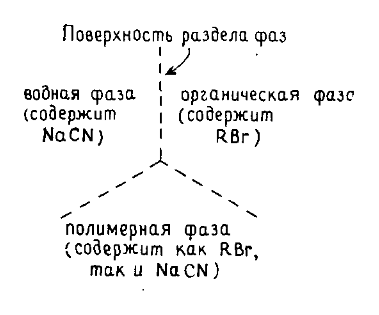


Схема 1

Метод известен как *трехфазный катализ*. Поскольку на смоле сосредоточены группы четвертичных центров, при перемешивании она впитывает некоторую часть водной фазы наряду с органической, тем самым промотируя реакцию. После завершения реакции жидкость отфильтровывают от смолы и алкилнитрил выделяют из бензольного раствора, а полимер при желании возвращают в цикл. Методы синтеза полимерной фазы

по существу те же, что и описанные в гл. 2. Эффективность полимерного катализатора зависит от природы четвертичной группы, причем фосфониевые соли эффективнее аммониевых [123—125], длины связующей цепочки между полимером и четвертичной группой (более длинные группы эффективнее, пока поддерживается энергичное перемешивание [122, 124]) и природы органического растворителя [122]. Подложкой для четвертичной соли не обязательно должен быть органический полимер. Оказалось, например, что оксид кремния как подложка действительно имеет преимущество: в реакции алкилбромидов с иодидом калия можно обойтись и без органического растворителя, так как реакция идет просто в воде [127—129]. Описаны [130—133] неионные катализаторы межфазного переноса, содержащие линейные и краун-эфиры [реакции (11) и (12) соответственно]:

$$\text{(P)}-C_6H_4-CH_2Cl + HO(CH_2CH_2O)_nCH_3 \xrightarrow{n \approx 13} \text{(P)}-C_6H_4-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3 + HCl \quad (11)$$

В качестве носителя для катализаторов межфазного переноса используют также монтмориллонитную глину, в которой часть катионов глины замещена бензилтрибутиламмонийными. Это очень эффективный реагент трехфазного катализа в реакциях (13)—(15), поскольку большая площадь поверхности глины обеспечивает высокую степень контакта между обеими фазами растворителя [134] (см. с. 32).

1.8. Гетерогенизация металлокомплексных катализаторов

Как уже отмечалось в разд. 1.2, можно создать каталитические системы со многими полезными свойствами, если соединить в них легкость отделения гетерогенных катализаторов с теми преимуществами, которые следуют из молекулярной при-

$$CHCl_3 + \text{циклогексен} + NaOH \longrightarrow \xrightarrow{\text{монтмориллонит}/(PhCH_2)н\text{-}Bu_3NBr} \text{7,7-дихлорбицикло[4.1.0]гептан} + NaCl + H_2O \quad (13)$$

$$Na^+(п\text{-}EtOC_6H_4Te)^- + Br(CH_2)_4Br \longrightarrow \xrightarrow[\text{бензол}]{\text{монтмориллонит}/(PhCH_2)н\text{-}Bu_3NBr} [EtO\text{-}C_6H_4\text{-}Te(CH_2)_4]^+Br^- + NaBr \quad (14)$$

$$[RhCl(PPh_3)_3] + NaOAc \longrightarrow \xrightarrow[\text{бензол/вода}]{\text{монтмориллонит}/(PhCH_2)н\text{-}Bu_3NBr} [Rh(OAc)(PPh_3)_3] + NaCl \quad (15)$$

роды гомогенных металлокомплексных катализаторов. Закрепление металлокомплексов, составившее предмет настоящей монографии, — лишь один из путей «гетерогенизации» комплексов металлов. Для решения такой же задачи разработаны и другие подходы; их краткий обзор дан в этом разделе.

1.8.1. МЕЖФАЗНЫЙ ПЕРЕНОС

Применение реагента для межфазного переноса водорастворимых ионов $[RhCl_4]^-$ в органическую среду, где они катализируют изомеризацию спиртов в кетоны, реакция (16), или олефинов, реакция (17) [135] — один из многих примеров реакций межфазного катализа переходными металлами [116, 136]:

$$CH_3(CH_2)_nCH(OH)CH{=}CH_2 \xrightarrow[n=2-4]{R_4N^+RhCl_4^- \text{ или } R_4P^+RhCl_4^-} CH_3(CH_2)_nCOC_2H_5 \quad (16)$$

$$цис\text{-}PhCH{=}CHCH_3 \xrightarrow{R_4N^+RhCl_4^- \text{ или } R_4P^+RhCl_4^-} транс\text{-}PhCH{=}CHCH_3 \quad (17)$$

Металлокомплекс добавляют в водный раствор, переводят в органическую фазу в виде четвертичной соли аммония или фосфония, а после завершения реакции возвращают в водную среду с помощью липофильного аниона типа перхлората:

$$R_4E^+RhCl_4^- (\text{орг.}) + NaClO_4 (\text{водн.}) \xrightarrow{E=N,P} R_4EClO_4(\text{орг.}) + Na^+RhCl_4^-(\text{водн.}) \quad (18)$$

К числу важных достижений межфазного катализа можно отнести водную родиевую систему высокоселективного гидроформилирования высших олефинов типа децена-1 [135а, 135б]. Если взяты $п\text{-}Ph_2PC_6H_4CO_2H$ в качестве лиганда ($P:Rh=10:1$) и $C_{12}H_{25}NMe_3^+Br^-$ как реагент межфазного переноса, то гидро-

формилирование идет в чистом олефине, причем родиевый катализатор остается в водном слое и проблема отделения продукта от катализатора легко решается. Степень селективности, определяемая соотношением нормального и разветвленного альдегидов в продуктах, зависит от соблюдения условий реакции и составляет от 10 : 1 до 120 : 1. Меньшая селективность наблюдается для сульфированных фосфинов [135а, 135в, 135г]. Опубликованы работы по иммобилизации катализаторов межфазного переноса, содержащих чаще всего краун-эфиры как на полимерах [136а—136л], так и на носителях из оксида кремния [136м—136р].

1.8.2. КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ АДСОРБЦИЕЙ ИЗ НЕЛЕТУЧИХ ИЛИ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Металлокомплексы адсорбируют в порах инертного носителя типа кизельгура, оксида кремния или оксида алюминия и получают катализатор со свойствами молекулярного комплекса, обращаться с которым можно как с гетерогенным. В большинстве экспериментальных исследований такими катализаторами набивают хроматографические колонки, однако в промышленном варианте их можно использовать в реакторах как с неподвижным [137], так и псевдоожиженным [138, 139] слоем катализатора. Хотя сама идея закрепления металлокомплексных катализаторов относится к 1966 г. [140], этим методом пользовались еще с 30-х годов в полимеризации смесей парафинов и олефинов при контакте с нанесенной серной кислотой [141—144]. Нанесенные комплексы металлов нашли широкое применение в изучении гидрирования [145—150], изомеризации [145, 147, 148] и гидроформилирования [145, 147, 148, 150—163б] олефинов. Их главное преимущество в том, что нет необходимости решать серьезную проблему коррозии реакторов, которая часто возникает, когда имеют дело с гомогенными катализаторами. С нанесенными катализаторами можно работать как в жидкой, так и в газовой фазах.

Катализаторы для жидкофазных реакций готовят пропиткой раствором комплекса металла в нелетучем растворителе пористого минерального носителя. Активность, стабильность и селективность катализатора можно менять, варьируя полярность растворителя. Для гидроформилирования на $[RhH(CO)\cdot(PPh_3)_3]$ в качестве растворителя обычно применяют трифенилфосфин, поскольку он промотирует образование линейных, а не разветвленных альдегидов [154—162]. Получили распространение и традиционные для газожидкостной хроматографии растворители типа бензилбутилфталата [152], дифенилэтилгексилфосфата [164] и дифенилового эфира [164]. Активность и селективность катализатора сильно зависят от типа носителя,

степени пропитки жидкостью и адсорбции катализатора на поверхности подложки, концентрации газов в высококипящем растворителе [147, 148, 150, 152, 156а—156в, 157, 158]. Слишком большое количество жидкой фазы может уменьшить активность, поскольку жидкость будет блокировать поры катализатора и препятствовать реагентам, находящимся в газовой фазе, достигать катализатора, не говоря уже о том, что увеличится длина пути диффузии через жидкую фазу [147, 148, 152].

Нанесенные катализаторы для работы в газовой фазе готовят пропиткой носителя раствором комплекса в летучем растворителе типа хлороформа [163, 165—167], после испарения которого на носителе остается комплекс металла, удерживаемый вандерваальсовыми силами. В качестве носителей пользуются как оксидами металлов, так и активированным углем [166, 168]. На активированном угле адсорбировали водно-уксуснокислый раствор трихлорида родия, который перед адсорбцией обрабатывали моноксидом углерода и иодистоводородной кислотой. После удаления растворителя катализатор эффективен в парофазном карбонилировании метанола в уксусную кислоту при низком давлении [168].

Поскольку время контакта реагентов в присутствии нанесенных катализаторов в жидко- и газофазных реакциях мало, использовать их можно лишь при условии высокой активности катализатора [154]. По этой причине излюбленным объектом исследований стала реакция гидроформилирования олефинов в присутствии $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ и $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$. Относительно приготовления этого катализатора важно отметить, что в теоретической работе [153] предсказывалось существование оптимума содержания комплекса на носителе. Это предсказание подтвердилось экспериментально [152], хотя никакого влияния данного параметра на соотношение нормального и разветвленного альдегидов в продуктах практически не наблюдается. Большое преимущество трифенилфосфина как растворителя состоит в том, что позволяет получать очень высокие соотношения альдегидов нормальный: разветвленный (47 : 1) на $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$, если давление водорода и моноксида углерода невелико (например, ~2 атм), причем присутствие больших количеств фосфина не вызывает резкого снижения активности катализатора [154, 155]. Этот эффект обусловлен тем, что на поверхности раздела газ — трифенилфосфин активны только комплексы родия(I) [158]. Носитель, как правило, хотя и не всегда, инертен [159]. Например, в гидроформилировании аллилового спирта наблюдается нежелательная побочная реакция изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид, обусловленная взаимодействием алюминия в носителях типа кизельгура или оксида алюминия с $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$. Побочную ре-

акцию можно исключить, если в качестве носителя взять оксид кремния с очень низким содержанием алюминия в сочетании с избытком трифенилфосфина [156].

Катализаторы чаще всего закрепляют на оксидах металлов, но есть и примеры применения других носителей. Так, фосфинированный сополимер стирола с дивинилбензолом на силикагеле используют для закрепления родия(I) [см. реакцию (19)] и получают катализатор, связанный с полимером, через который не происходит диффузии реагентов [168а, 168б].

$$PhCH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2 + SiO_2 + \text{АИБН} \xrightarrow[\text{либо MeOH (раствор)}]{\text{либо } H_2O \text{ (эмульсия),}} (SiO_2)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{1) } Br_2,\ FeCl_3;\ \text{2) } KPPh_2,\ \text{ТГФ}} (SiO_2)(C_6H_4PPh_2)(C_6H_5) \xrightarrow{[Rh(CO)_2Cl]_2} [((SiO_2)(C_6H_4PPh_2)(C_6H_5))Rh(CO)_2Cl] \quad (19)$$

Такие катализаторы намного активнее своих гомогенных аналогов (даже диспергированных на силикагеле) в газофазном гидроформилировании олефинов (100—150 °С, атмосферное давление), причем для пропилена селективность в образовании альдегидов (соотношение нормальный : разветвленный) составляет 6 : 1. В этих условиях вторичные олефины не гидроформилируются. Закрепленный на сильно сшитом фосфинированном полистироле комплекс $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ изучали в газофазном гидроформилировании пропилена [168в, 168г]. Характеристики таких катализаторов сильно зависят от метода их приготовления. Особенно важно тщательно удалять весь хлор, введенный в полимер на стадии, предшествующей фосфинированию. Катализаторы, полученные хлорметилированием с последующим действием $LiPPh_2$ (см. подразд. 2.2.1б и 2.2.1в), частично дезактивируются в ходе гидроформилирования пропилена, однако они более селективны (приводят к альдегидам с большим соотношением нормальный : разветвленный), чем катализаторы, приготовленные по реакции хлорфосфинирования:

$$\text{(P)}{-}C_6H_5 + PCl_3 \xrightarrow{BF_3 \cdot Et_2O} \text{(P)}{-}C_6H_4{-}PCl_2 \xrightarrow{LiPh} \text{(P)}{-}C_6H_4{-}PPh_2 \quad (20)$$

В реакции гидроформилирования активность катализаторов, полученных последним методом, уменьшается с увеличением содержания фосфина. Селективность таких систем мала, и типичное соотношение продуктов нормальный : разветвленный составляет 0,62—1,0, но преимущество их — в высокой активности [168в, 168г].

Поскольку трифенилфосфин является хорошим лигандом для родия(I), подавление активности катализатора в его присутствии неизбежно. На основании этих соображений разработали новый катализатор — закрепленный на оксиде алюминия $[Rh(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)(PPh_3)_2]$, η^3-аллильный лиганд которого легко отщепляется и создает координационную вакансию у активного центра. Катализатор активен в гидрировании и гидроформилировании олефинов [169, 170]. Комплекс $[RhCl(PPh_3)_3]$, закрепленный на силикагеле, более активен в гидрировании олефинов в газовой фазе, чем этот же комплекс, нанесенный из нелетучего растворителя типа 1,2,4-трихлорбензола [147, 148]. Обнаружена [150] каталитическая активность комплекса $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ в гидрировании альдегидов и кетонов как в растворе карбовакса, так и в газовой фазе при 160 °С и давлении $\sim$15 атм. Гидрирование в газовой фазе можно вести при температурах, близких к температурам кипения реагентов.

Таким образом, закрепленные катализаторы в жидкой и газовой фазах имеют ряд важных преимуществ по сравнению с их гомогенными аналогами. Они могут быть столь же активными, как и гомогенные катализаторы, но проявлять бóльшую селективность. Они легко отделяются от продуктов и вызывают меньшую коррозию. Однако для этих катализаторов труднее оптимизировать условия реакции из-за изменчивости их свойств, что, впрочем, и обеспечивает такое их преимущество, как селективность. Катализаторы закрепляются на носителе за счет вандерваальсовых сил, и это можно считать их недостатком в том отношении, что в жидкой фазе они выщелачиваются [171]. Тем не менее некоторые катализаторы работают продолжительный период времени без каких-либо признаков уменьшения активности [156, 157].

1.8.3. ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЛАВОВ

Для решения проблемы отделения катализатора от продуктов применяется, хотя и редко, еще один метод — растворение катализатора в расплаве нелетучей соли [172—174]. Продукты можно отделять дистилляцией либо после завершения реакции, либо непосредственно по ходу реакции. Однако при использовании расплавов возникают проблемы коррозии и массопереноса. Устойчивые и низкоплавкие ($T_{пл} < 100$ °С) тетраалкиламмоние-

вые соли $GeCl_3^-$ и $SnCl_3^-$ являются хорошими растворителями и олефинов, и многих комплексов металлов VIII группы. Так, растворы $PtCl_2$ в этих солях катализируют гидрирование, изомеризацию, гидроформилирование и алкоксикарбонилирование олефинов [172]. Расплавы аммониевых и фосфониевых солей типа [Р-*н*-Bu_4P]Br, плавящиеся при 100 °С и содержащие либо оксид рутения(IV), либо ацетилацетонат рутения(III), представляют собой высокоактивные катализаторы, используемые для получения этиленгликоля из синтез-газа [173, 174]:

$$2CO + 3H_2 \xrightarrow[\text{катализатор Ru}]{220\,°C,\ 430\ \text{атм},\ CO : H_2\ (1:1)} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad (21)$$

Процесс сопровождается образованием значительных количеств метанола и этанола, а также моноэфиров в результате вторичной реакции этих спиртов с этиленгликолем.

1.8.4. СЕТЧАТЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Потенциальный путь иммобилизации металлокомплексов — создание из них сеток, в которых атомы металлов представляют собой составную часть полимера, образующего сетку. Примером получения таких материалов может служить реакция [175, 176]

$$CN{-}C_6H_4{-}NC + [Rh(CO)_2Cl]_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\sim C_6H_4{-}NC{-}\overset{\overset{\sim C_6H_4-NC}{|}}{\underset{\underset{CN-C_6H_4\sim}{|}}{Rh}}{-}CN{-}C_6H_4{-}NC{-}\overset{\overset{\sim C_6H_4-NC}{|}}{\underset{\underset{CN-C_6H_4\sim}{|}}{Rh}}{-}CN{-}C_6H_4 \sim \right]_n^{2n+} (Cl^-)_{2n} \qquad (22)$$

Хотя подобные комплексы разрабатывались в надежде, что они будут обладать ценными каталитическими свойствами, эти их качества еще предстоит продемонстрировать.

1.8.5. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Возможный путь решения проблемы отделения комплексного катализатора от продуктов реакции с олефиновыми субстратами состоит в приготовлении водорастворимого катализатора и работе с ним в двухфазных системах. При этом катализатор находится в водном растворе, а олефиновый субстрат и продукты его превращения удерживаются в несмешивающейся органической фазе. Родиевые(I) комплексы сульфированных арилфосфинов типа $Ph_{3-n}P(C_6H_4SO_3Na)_n$ [135б, 177] оказались эффективными катализаторами гидрирования и гидроформилирования олефинов [177—180]. Такие комплексы в реальных системах могут распределяться между обеими фазами, так что не всегда удается полностью отделить катализатор от продуктов, как, например, в гидроформилировании олефинов [178]. Комплекс $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2NMe_2)_2(MeOH)_2]^{2+}(NO_3^-)_2$ — активный катализатор гидрирования олефинов, причем его можно использовать как в однофазных системах с водорастворимыми производными алкенов, так и в двухфазных системах в реакциях с нерастворимыми в воде олефинами [181]. В отличие от систем на основе сульфированных фосфинов эта система устойчива при кратковременном контакте (в течение 1 ч) с воздухом.

Есть и другая методика эксперимента. Реакцию проводят в гомогенном растворе металлокомплекса в органическом растворителе, а затем после ее завершения металлокомплекс экстрагируют водой. Такой подход применили для гидроформилирования олефинов в присутствии карбонильного комплекса родия с аминозамещенными фосфиновыми лигандами $P(CH_2CH_2NEt_2)_3$. После окончания реакции кобальтовый комплекс экстрагировали разбавленным раствором минеральной кислоты. Добавив к экстракту основание, комплекс можно снова перевести в органический растворитель [182]. По такой же методике проводили гидроформилирование олефинов на трис-(2-пиридил)фосфиновом комплексе родия $[RhH(CO)(PPh_3)\cdot\{P(2\text{-}py)_3\}_2]$ при избытке трис(2-пиридил)фосфина, причем для реакции гидроформилирования гексена-1 в растворе ацетофенона этим методом получены хорошие результаты. Однако попытки выделить родиевый комплекс экстракцией водой были безуспешными. При использовании разбавленных растворов хлористоводородной или борфтористоводородной кислот комплексы разлагались с выделением водорода. Неудачными были и попытки выделять комплекс из раствора после гидроформилирования путем его адсорбции на ионообменной смоле. Самым подходящим методом оказалось осаждение комплекса петролейным эфиром, хотя при этом удается выделить не более 95% комплекса [183].

Комплекс одновалентного родия **2**, а также комплексы железа, молибдена, вольфрама $[Fe(CO)_4L]$, $[Mo(CO)_5L]^+$ и $[W(CO)_5L]^+$, где $L = Ph_2PCH_2CH_2NMe_3^+I^-$, медленно катализируют реакцию конверсии водяного газа в водном растворе [184, 184a].

2

Комплекс $[RhCl(Ph_2PC_6H_4SO_3Na\text{-}м)_3]$ катализирует гидрирование ненасыщенных триглицеридов как на поверхности раздела масло — вода, так и в бислоях насыщенных фосфолипидов при их совместном диспергировании [185]. Ненасыщенные фосфолипиды, диспергированные в воде в виде бислоев, можно с успехом прогидрировать как в присутствии водорастворимого катализатора, так и на $[RhCl(PPh_3)_3]$, который уходит из водной фазы и включается во внутреннюю углеводородную часть фосфолипидного бислоя [186]. Упорядоченное расположение фосфолипидов в слоистых структурах обеспечивает высокую селективность гидроформилирования за счет встраивания субстратов в бислои дипальмитоилфосфатидилхолина в присутствии растворимого в воде, но не растворимого в липиде гомогенного катализатора типа $[RhH(CO)(Ph_2PC_6H_4SO_3Na\text{-}м)_3]$ [187].

1.9. Металлические катализаторы, закрепленные на полимерах

В гл. 3 мы будем не раз упоминать о том, что один из методов получения высокодиспергированных активных металлических катализаторов состоит в закреплении металлокомплекса и последующем восстановлении его до металла. Другой метод нанесения металлов на полимерный носитель, который может найти применение для получения закрепленных металлокомплексов, включает соконденсацию паров металлов и полимеров [188]. При этом очень маленькие кластеры атомов металла диспергируются по всему полимеру.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wilke G.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. Tsutsui M.), Plenum Press, New York, 1979, Vol. 3, p. 1.
2. *Bond G. C.*, Heterogeneous Catalysis, Oxford, 1974.
3. Catalysis, U.K. Science Research Council Report, 1975.
4. *Parshall G. W.*, Homogeneous Catalysis, John Wiley, New York, 1980.

5. *Мастерс К.* Гомогенный каталнз переходными металламн. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.
5а. *Thompson D. T.*, Chem. in Brit., **20**, 333 (1984).
5б. *Trost B. M.*, Chem. in Brit., **20**, 315 (1984).
6. *Merrifield R. B.*, Federation Proc., **21**, 412 (1962).
7. *Merrifield R. B.*, Science, **150**, 178 (1965).
8. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800371 (1969); Chem. Abs., **71**, 114951 (1969).
9. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800379 (1969); Chem. Abs., **72**, 31192 (1970).
10. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800380 (1969); Chem. Abs., **71**, 33823 (1969).
11. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, бельг. пат. 721686 (1969).
12. *Manassen J.*, Platinum Metals Review, **15**, 142 (1971).
13. *Pittman C. U.*, ChemTech, **1**, 416 (1971).
14. *Kohler N., Dawans F.*, Revue Inst. Franc. Pétrole, **27**, 105 (1972).
15. *Michalska Z. M., Webster D. E.*, Platinum Metals Review, **18**, 65 (1974).
16. *Bailar J. C.*, Cat. Rev. — Sci. Eng., **10**, 17 (1974).
17. *Michalska Z. M., Webster D. E.*, ChemTech, **5**, 117 (1975).
18. *Hartley F. R., Vezey P. N.*, Adv. Organometal. Chem., **15**, 189 (1977).
19. *Commereuc D., Martino B.*, Revue Inst. Franc. Pétrole, **30**, 89 (1975).
20. *Brubaker C. H.*, in: Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 1976, Vol. suppl. 1, p. 166.
21. *Murrell L. L.*, in: Advanced Materials in Catalysis (Ed. Burton J. L. and Garten R. L.), Academic Press, New York, p. 235, 1977.
22. *Dawans L.*, Inf. Chim., **163**, 191, 201 (1977); Chem. Abs., **87**, 91253 (1977).
23. *Chauvin Y., Commereuc D., Dawans F.*, Prog. Polymer Sci., **5**, 95 (1977).
24. *Webb G.*, Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Reports, **2**, 163 (1978).
24а. *Scurrell M. S.*, Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Reports, **2**, 215 (1978).
24б. *Davydov V.*, Acta Polym., **30**, 119 (1979).
24в. *Sedlacek B., Overberger G. C., Mark H. F.*(Eds.), Polymer Catalysts and Affinants-Polymers in Chromatography, Wiley, 1981.
25. *Grubbs R. H.*, ChemTech, **7**, 512 (1977).
26. *Pittman C. U.*, Polymer News, **4**, 5 (1977) и последующие статьи этого же автора в Polymer News.
26а. *Jannes G.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. Delmon B. and Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, p. 83, 1975.
27. *Pittman C. U., Evans G. O.*, ChemTech, **3**, 560 (1973).
28. *Bailey D. C., Langer S. H.*, Chem. Rev., **81**, 109 (1981).
29. *Питтман Ч. У.* — В кн.: Реакцни на полнмерных подложках в органическом синтезе. Пер. с англ./Под ред. П. Ходжа, Д. Шерриигтона. — М.: Мир, 1983, с. 307.
30. *Whitehurst D. D.*, ChemTech, **10**, 44 (1980).
30а. *Kaneko M., Tsuchida E.*, Macromol. Rev., **16**, 397 (1981).
31. *Ciardelli F., Braca G., Carlini C., Sbrana G., Valentini G.*, J. Mol. Cat., **14**, 1 (1982).
32. *Imanaka T., Kaneda K.*, Kagaku Sosetsu, **34**, 176 (1982); Chem. Abs., **97**, 161871 (1982).
33. *Pittman C. U.*, in: Comprehensive Organometallic Chemistry (Ed. Wilkinson G., Stone F. G. A., Abel E. W.), Pergamon Press, Oxford, Vol. 8, chapter 55, 1982.
34. *Ermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Zakharov V. A.*, Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981.
35. *Mizoroki T.*, Sekiya Gakkai Shi, **19**, 455 (1976); Chem. Abs., **87**, 118095 (1977).
36. *Imanaka T.*, Hyomen, **16**, 333 (1978); Chem. Abs., **89**, 186522 (1978).

37. *Toshima N.*, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, **36**, 909 (1978); Chem. Abs., **90**, 104033 (1979).
38. *Ахмедов В. М., Меджидов А. А., Азизов А. Г.* — Азарб. хим. ж., 1979, с. 122.
39. Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы (ред. Ермаков Ю. И.). — Новосибирск: Издание Ин-та катализа СО АН СССР, 1980.
40. *Robinson A. L.*, Science, **194**, 1261 (1976).
41. *Smidt J.*, Chem. Ind. (London), 54 (1962).
42. *Roth J. F., Craddock J. H., Hershman A., Paulik F. E.*, ChemTech, **1**, 600 (1971).
43. *Allum K. G., Hancock R. D., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, Catalysis, Vol. 1 (Ed. Hightower J. W.), North-Holland, Amsterdam, p. 477, 1973.
44. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., **16**, 363 (1982).
45. *Hartley F. R.*, Chem. Rev., **73**, 163 (1973).
45a. *Heitz W.*, Adv. Polymer Sci., **23**, 1 (1977).
45б. *Mazur S., Jayalekshmy P., Anderson J. T., Matusinovic T.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 43 (1982).
46. *Harrison D. P., Rase H. F.*, Ind. Eng. Chem. Fund., **6**, 161 (1967).
47. *Jurewicz A. T., Rollmann L. D., Whitehurst D. D.*, Adv. Chem. Ser., **132**, 240 (1974).
48. *Jardine F. H.*, Prog. Inorg. Chem., **28**, 63 (1981).
49. *Grubbs R. H., Gibbons C., Kroll L. C., Bonds W. D., Brubaker C. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2373 (1973).
50. *Krauss H. L.*, in: Catalysis, Vol. 1 (Ed. Hightower J. W.), North-Holland, Amsterdam, p. 207, 1973.
50a. *Regen S. L., Lee D. P.*, Macromolecules, **10**, 1418 (1977).
50б. *Gubitosa G., Boldt M., Brintzinger H. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 5174 (1977).
50в. *Regen S. L., Bolikal D.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 5248 (1981).
50г. *Rebek J., Trend J. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 737 (1979).
50д. *Mazur S., Jayalekshmy P.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 677 (1979).
50е. *Liu D. K., Wrighton M. S.*, AD-A110082 Report (1982); Chem. Abs., **97**, 64064 (1982).
51. *Manassen J.*, in: Catalysis, Progress in Research (Ed. Basolo F., Burwell R. L.), Plenum, New York, p. 177, 1977.
52. *Affrossman S., Murray J. P.*, J. Chem. Soc. (B), 1015 (1966).
53. *Neckers D. C., Kooistra D. A., Green G. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 9284 (1972).
54. *Bernard G., Chauvin Y., Commereuc D.*, Bull. Soc. Chim. France, 1163 (1976).
55. *Bernard G., Chauvin Y., Commereuc D.*, Bull. Soc. Chim. France, 1168 (1976).
56. *Dumont W., Poulin J.-C., Dang T.-P., Kagan H. B.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 8295 (1973).
57. *Trost B. M., Keinan E.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 7779 (1978).
58. *Holy N. L.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. Tsutsui M.), Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 691, 1979.
59. *Brown J. M., Molinari H.*, Tetrahedron Lett., 2933 (1979).
60. *Grubbs R. H., Sweet E. M.*, Macromolecules, 8, 241 (1975).
61. *Franks S., Hartley F. R.*, J. Chem. Soc. Perkin I, 2233 (1980).
62. *Bemi L., Clark H. C., Davies J. A., Drexler D., Fyfe C. A., Wasylishen R.*, J. Organometal. Chem., **224**, C5 (1982).
62a. *Lieto J., Milstein D., Albright R. L., Minkiewitz J. V., Gates B. C.*, ChemTech, **13**, 46 (1983).
63. *Heitz W.*, Adv. Poly. Sci., **23**, 1 (1977).

63а. *Bergbreiter D. E.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 1 (1982).
63б. *Guyot A., Bartholin M.*, Prog. Poly. Sci., **8**, 277 (1982).
63в. *Hartley F. R., McCaffrey D. J. A., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Organometal. Chem., **206**, 347 (1981).
63г. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed., **20**, 2395 (1982).
63д. *Verdet L., Stille J. K.*, Organometallics, **1**, 380 (1982).
64. *Gates B. C.*, Nato Adv. Study Inst., Ser. E, **39**, 437 (1980).
65. *Bayer E., Schurig V.*, Angew. Chem. Int. Ed., **14**, 493 (1975).
66. *Schurig V., Bayer E.*, ChemTech, **6**, 212 (1976).
67. *Kabanov V. A., Smetanyuk V. I.*, Macromol. Chem. Phys. Suppl., **5**, 121 (1981).
68. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci., **A7**, 1047 (1973).
68а. *Grubbs R. H., Sweet E. M., Phisabut S.*, in: Catalysis in Organic Syntheses (Ed. Rylander P. N., Greenfield H.), Academic Press, New York, p. 153, 1976.
69. *Staudinger H., Husemann E.*, Ber., **68**, 1618 (1935).
70. *Karasch M. S., Nudenberg W., Jensen E. V., Fischer P. E., Mayfield D. L.*, Ind. Eng. Chem., **39**, 830 (1947).
71. *Boucher L. J., Oswald A. A., Murell L. L.*, Preprints, Petrol. Div., ACS Meeting, Los Angeles, p. 162 (March 1974).
72. *Rabo J. A.*, Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph, p. 171, 1976.
72а. *Le Van Mao R.*, Rev. Inst. Franc. Pétrole, **34**, 429 (1979).
73. *Rees L. V. C.* (Ed.), Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Heyden, London, 1980.
74. *Sand L. B., Mumpton F. A.* (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon, Oxford, 1978.
75. *Breck D. W.*, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, London, 1974.
76. См. также Zeolites, международный журнал, который издается с 1981 г.
77. *Pinnavaia T. J., Welty P. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3819 (1975).
78. *Pinnavaia T. J., Raythatha P., Lee J. G. S., Halloran L. J., Hoffman J. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 6891 (1979).
79. *Quayle W. H., Pinnavaia T. J.*, Inorg. Chem., **18**, 2840 (1979).
80. *Mazzei M., Riocci M., Marconi W.*, пат. ФРГ 2845216 (1979); Chem. Abs., **91**, 56329 (1979).
81. *Hoffman J. F.*, Diss. Abs., **B37**, 4454 (1977).
81а. *Pinnavaia T. J.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 241 (1982).
82. *Corey E. J., Venkateswarlu A. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 6190 (1972).
83. *Murray R. W.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A302**, 253 (1981).
84. *Tsuchida E., Hasegawa E., Honda K.*, Biochim. Biophys. Acta, **427**, 520 (1976).
85. *Ichimura K., Watanabe S.*, Chem. Lett., 1289 (1978).
86. *Allcock H. R., Greigger P. P., Gardner J. E., Schmutz J. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 606 (1979).
87. *Collman J. P., Reed C. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2048 (1973).
88. *Tazuke S., Tomono H., Kitamura N., Sato K., Hayashi N.*, Chem. Lett., 85 (1979).
89. *Hucknall D. J., Willatt B. M.*, англ. пат. 2013901 (1979); Chem. Abs., **92**, 79280 (1980).
90. *Oyama N., Anson F. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 3450 (1979).
91. *Abruña H. D., Walsh J. L., Meyer T. J., Murray R. W.*, Inorg. Chem., **20**, 1481 (1981).
92. *Abruña H. D., Denisevich P., Umaña M., Meyer T. J., Murray R. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 1 (1981).

93. *Henning T. P., White H. S., Bard A. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3937 (1981).
94. *Melendres C. A., Cafasso F. A.*, J. Electrochem. Soc., **128**, 755 (1981).
94а. *Calvert J. M., Meyer T. J.*, Inorg. Chem., **20**, 27 (1981).
94б. *Salmon M., Diaz A., Goitia J.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 65 (1982).
94в. *Wrighton M. S.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 99 (1982).
94г. *van Veen J. A. R., van Baar J. F., Kroese K. J.*, J.C.S. Faraday I, **77**, 2827 (1981).
94д. *Hirabaru O., Nakase T., Hanabusa K., Shirai H., Takemoto K., Hojo N.*, J.C.S. Chem. Commun., 481 (1983).
94е. *Armstrong N. R., Mezza T., Linkous C. L., Thacker B., Klofta T., Cieslinski R.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 205 (1982).
95. *Melendres C. A., Feng X.*, J. Electrochem. Soc., **130**, 811 (1983).
96. *Ledwith A., Sherrington D. C.*, in: Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials (Ed. Ledwith A., North A. M.), Chapman and Hall, London, Chapter 9, 1975.
97. *Suckling C. J.*, Chem. Soc. Rev., **6**, 215 (1977).
98. *Chibata I.* (Ed.), Immobilised Enzymes, John Wiley, New York, 1978.
99. *Manecke G., Vogt H. G., Polakowski D.*, Makromol. Chem. Suppl., **3**, 107 (1979).
100. *Trevan M. D.*, in: Immobilised Enzymes, John Wiley, New York, 1980.
100а. *Wood L. L., Hartdegen F. J., Hahn P. A.*, швейц. пат. 624715 (1981); Chem. Abs., **95**, 146163 (1981).
100б. *Sheppard R. C.*, Chem. in Brit., **19**, 402 (1983).
100в. *Klein J.*, Nachr. Chem., Tech. Lab., **29**, 850 (1981); Chem. Abs., **96**, 67175 (1982).
100г. *Fukui S., Tanaka A.*, Kagaku to Seibutsu, **19**, 620 (1981); Chem. Abs., **96**, 18586 (1982).
100д. *Pillai V. N. R., Mutter M.*, Naturwissenschaften, **68**, 558 (1981).
100е. *Royer G. P.*, Enzyme Eng., **6**, 117 (1982).
100ж. *Chibata I., Tosa T.*, Kagaku Zokan, 175 (1982); Chem. Abs., **98**, 32948 (1983).
101. *Klibanov A. M.*, Science, **219**, 722 (1983).
102. *Overberger G. G., Sannes K. N.*, Angew. Chem., Int. Ed., **13**, 99 (1974).
103. *Leznoff C. C.*, Chem. Soc. Rev., **3**, 65 (1974).
104. *Cernia E., Graziani M.*, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2725 (1974).
105. *Mathur N. K., Williams R. E.*, J. Macromol. Sci. — Rev. Macromol. Chem., **C15**, 117 (1976).
106. *Crowley J. I., Rapoport H.*, Acc. Chem. Res., **9**, 135 (1976).
107. *Harrison C. R., Hodge P.*, J.C.S. Chem. Commun., 813 (1978).
108. *Pittman C. U., Stahl G. A.*, Polymer News, **4**, 280 (1978).
109. *Manecke G., Storck W.*, Angew. Chem., Int. Ed., **17**, 657 (1978).
110. *Manecke G., Reuter P.*, Pure Appl. Chem., **51**, 2313 (1979).
111. *McKillop A., Young D. W.*, Synthesis, 401 (1979).
112. *McKillop A., Young D. W.*, Synthesis, 481 (1979).
113. *Tam J. P., Tjoeng F. J., Merrifield R. B.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 6117 (1980).
113а. *Kraus M. A., Patchornik A.*, Macromol. Rev., **15**, 55 (1980).
114. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. Пер. с англ./ /Под ред. П. Ходжа, Д. Шеррингтона. — М.: Мир, 1983.
114а. *Akelah A.*, Br. Poly. J., **13**, 107 (1981).
114б. *Gestrelius S.*, Appl. Biochem. Biotechnol., 7, 19 (1982).
115. *Fréchet J. M. J., Darling P., Farrall M. J.*, J. Org. Chem., **46**, 1728 (1981).
116. *Alper H.*, Adv. Organometal. Chem., **19**, 183 (1981).

117. *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органическом синтезе. Пер. с англ. — М.: Мир, 1980.
118. *Starks C. M., Liotta C.* (Eds.), Phase Transfer Catalysis: Principles and Techniques, Academic Press, New York, 1979.
119. *Dehmlow E. V., Dehmlow S. S.*, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
120. *Kondo K., Takemoto K.*, Kagaku, **35**, 1013 (1980); Chem. Abs., **94**, 181360 (1981).
121. *Regen S. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 5956 (1976).
122. *Molinari H., Montanari F., Quici S., Tundo P.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 3920 (1979).
123. *Regen S. L., Heh J. C. K., McLick J.*, J. Org. Chem., 44, 1961 (1979).
124. *Chiles M. S., Jackson D. D., Reeves P. C.*, J. Org. Chem., **45**, 2915 (1980).
125. *Tomoi M., Ford W. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3821 (1981).
125а. *Tomoi M., Ford W. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3828 (1981).
126. *Montanari F., Quici S., Tundo P.*, J. Org. Chem., 48, 199 (1983).
127. *Tundo P.*, J.C.S. Chem. Commun., 641 (1977).
128. *Tundo P., Venturello P.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 6606 (1979).
129. *Tundo P., Venturello P.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 856 (1981).
130. *Regen S. L., Dulak L.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 623 (1977).
131. *Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kikara K., Kakinchi H.*, Tetrahedron Lett., 3031 (1978).
132. *Tomoi M., Kikara K., Kakinchi H.*, Tetrahedron Lett., 3485 (1979).
132а. *Manecke G., Reuter P.*, J. Mol. Catal., **13**, 355 (1981).
132б. *Blasius E., Janzen K. P., Klotz H., Toussaint A.*, Makromol. Chem., **183**, 1401 (1982).
132в. *Cook F. L., Robertson J. R., Ernst W. A.*, Polym. Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., **22**, 161 (1981).
132г. *MacKenzie W. M., Sherrington D. C.*, Polymer **22**, 431 (1981).
133. *Arkles B., Peterson W. R., King K.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 281 (1982).
134. *Monsef-Mirzai P., McWhinnie W. R.*, Inorg. Chim. Acta, **52**, 211 (1981).
135. *Sasson Y., Zoran A., Blum J.*, J. Mol. Catal., **11**, 293 (1981).
135а. *Russell M. J. H., Murrer B. A.*, reported at 12th Sheffield-Leeds International Organometallic Chemistry Conference, 1983.
135б. *Russell M. J. H., Murrer B. A.*, англ. пат. (Appl.) 2085874 (1981).
135в. *Jenck J., Morel D.*, пат. США 4248802 (1981).
135г. *Kuntz E.*, пат. ФРГ 2627354 (1976); Chem. Abs., 87, 101944 (1977).
136. *Alper H.*, Pure Appl. Chem., **52**, 607 (1980).
136а. *Regen S. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 5695 (1975).
136б. *Regen S. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 6720 (1976).
136в. *Regen S. L.*, J. Org. Chem., 42, 875 (1977).
136г. *Tomoi M., Ford W.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3821, 3829 (1981).
136д. *Cinquini M., Collons S., Molinari H., Montanari F., Tundo F.*, J.C.S. Chem. Commun., 394 (1976).
136е. *Warshawsky A.*, Talanta, **21**, 962 (1974).
136ж. *Molinari H., Montanari F., Tundo P.*, J.C.S. Chem. Commun., 639 (1977).
136з. *Montanari F., Tundo P.*, Tetrahedron Lett., 5055 (1979).
136и. *Kikukawa K., Takamura S., Hirayama H., Namiki H., Wada F., Matsuda T.*, Chem. Lett., 511 (1980).
136к. *Hsu Y. Y., Chin H.-L., Huang K.-H., War C. C., Huang Y.-C.*, K'o Hsueh Pao, **26**, 408 (1981); Chem. Abs., **95**, 43735 (1981).
136л. *Montanari F., Tundo P.*, J. Org. Chem., **46**, 2125 (1981).
136м. *Tundo P., Ventarello P.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 5505 (1979).
136н. *Waddell T., Leyden D., Hercules D.*, in: Silylated Surfaces (Ed. Leyden D., Collins W.), Gordon and Breach, New York, 1980.
136о. *Waddell T., Leyden D.*, J. Org. Chem., **46**, 2105 (1981).

136п. См. [133].
136р. См. [127].
137. *Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A.*, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, 1979.
138. *Flood H. W., Lee B. S.*, Scientific American 219 (July), 94 (1968).
139. *Kunii D., Levenspiel O.*, Fluidization Engineering, Wiley, New York, 1969.
140. *Acres G. J. K., Bond G. C., Cooper B. J., Dawson J. A.*, J. Catal., **6**, 139 (1966).
141. *Moravec R. Z., Schelling W. T., Oldershaw C. F.*, англ. пат. 511556 (1939); Chem. Abs., **34**, 7102(6) (1940).
142. *Moravec R. Z., Schelling W. T., Oldershaw C. F.*, канад. пат. 396994 (1941); Chem. Abs., **35**, 6103(1) (1941).
143. *Ciapetta F. G.*, пат. США 2430803 (1947); Chem. Abs., **42**, 1398h (1948).
144. *Ciapetta F. C.*, пат. США 2434833 (1948); Chem. Abs., **42**, 2983c (1948).
145. *Bond G. C.*, пат. ФРГ 2047748 (1971); Chem. Abs., **75**, 25968 (1971).
146. Monsanto, англ. пат. 1185453 (1967); Chem. Abs., **72**, 132059 (1970).
147. *Rony P. R., Roth J. F.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. Delmon B., Jannes G.), Elsevier, p. 373, 1975.
148. *Rony P. R., Roth J. F.*, J. Mol. Catal., **1**, 13 (1975).
149. *Pscheidl H., Moeller E., Juergens H. U., Haberland D.*, пат. ГДР 138153 (1979); Chem. Abs., **92**, 65370 (1980).
149a. *Haberland D., Moeller E., Pscheidl H.*, пат. ГДР 147914 (1981); Chem. Abs., **96**, 92496 (1982).
150. *Strohmeier W., Graser B., Marčec R., Holke K.*, J. Mol. Catal., **11**, 257 (1981).
151. *Bond G. C.*, пат. ФРГ 2055539 (1971); Chem. Abs., **75**, 48429 (1971).
152. *Rony P. R.*, J. Catal., **14**, 142 (1969).
153. *Rony P. R.*, Chem. Eng. Sci., **23**, 1021 (1968).
154. *Strohmeier W., Michel M.*, J. Catal., **69**, 209 (1981).
155. *Strohmeier W., Marčec R., Graser B.*, J. Organometal. Chem., **221**, 361 (1981).
156. *De Munck N. A., Notenboom J. P. A., De Leur J. E., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **11**, 233 (1981).
156a. *Hercules D. M.*, Report ARO-14839.3-C (1980); Chem. Abs., **94**, 163248 (1981).
156б. *Luchetti A., Hercules D. M.*, J. Mol. Catal., **16**, 95 (1982).
156в. *Hesse D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **86**, 746 (1982).
157. *Gerritsen L. A., van Meerkerk A., Vreugdenhil M. H., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 139 (1980).
158. *Gerritsen L. A., Herman J. M., Klut W., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 157 (1981).
159. *Gerritsen L. A., Herman J. M., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 241 (1980).
160. *Gerritsen L. A., Klut W., Vreugdenhil M. H., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 257 (1980).
161. *Gerritsen L. A., Klut W., Vreugdenhil M. H., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 265 (1980).
162. *Hjortkjaer J., Scurrell M. S., Simonsen P., Svendsen H.*, J. Mol. Catal., **12**, 179 (1981).
162a. *Hjortkjaer J., Scurrell M. S., Simonsen P.*, J. Mol. Catal., **10**, 127 (1980).
163. *Hjortkjaer J., Scurrell M. S., Simonsen P.*, J. Mol. Catal., **6**, 405 (1979).
163a. *Villiadsen J., Livberg H.*, Cat. Rev. Sci. Eng., **17**, 203 (1978).
163б. *Villadsen J., Livberg H.*, NATO Adv. Study Inst. Ser. E, **51**, 541 (1981).
164. Monsanto, бельг. пат. 711042 (1968); Platinum Metals Rev., **11**, 147 (1967).
165. *Paulik F. E., Robinson K. K., Roth J. F.*, пат. США 3487112 (1969); Chem. Abs., **72**, 68984 (1970).

166. *Robinson K. K., Paulik F. E., Hershman A., Roth J. F.*, J. Catal., **15**, 245 (1969).
167. *Biale G.*, пат. США 3733362 (1973).
168. *Robinson K. K., Hershman A., Craddock J. H., Roth J. F.*, J. Catal., **27**, 389 (1972).
169. *Spek Th. G., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **3**, 81 (1977).
170. *Tjan P. W. H. L., Scholten J. J. F.*, 6th Internat. Congr. Catal. (London), 1967.
171. *Jannes G.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. Delmon B., Jannes G.), Elsevier, p. 83, 1975.
172. *Parshall G. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 8716 (1972).
173. *Knifton J. F.*, пат. США 4265828 (1981).
174. *Knifton J. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3959 (1981).
175. *Efraty A., Feinstein I., Frolow F., Wackerle L.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 6341 (1980).
176. *Efraty A., Feinstein I., Frolow F., Goldman A.*, J.C.S. Chem. Commun., 864 (1980).
177. *Emile K.*, пат. ФРГ 2627354 (1976); Chem. Abs., **87**, 101944 (1977).
178. *Borowski A. F., Cole-Hamilton D. J., Wilkinson G.*, Nouv. J. Chim., **2**, 137 (1978).
179. *Joó F., Tóth Z., Beck M. T.*, Inorg. Chim. Acta, **25**, L61 (1977).
179a. *Wilson M. E., Nuzzo R. G., Whitesides G. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 2269 (1978).
180. *Dror Y., Manassen J.*, J. Mol. Catal., **2**, 219 (1977).
181. *Smith R. T., Ungar R. K., Baird M. C.*, Trans. Met. Chem., **7**, 288 (1982).
182. *Gugliemo G., Andreetta A.*, пат. ФРГ 2313102 (1973); Chem. Abs., **79**, 140101 (1973).
183. *Kurtev K., Ribola D., Jones R. A., Cole-Hamilton D. J., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. Dalton, 55 (1980).
184. *Nuzzo R. G., Feitler D., Whitesides G. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 3683 (1979).
184a. *Smith R. T., Baird M. C.*, Inorg. Chim. Acta, **62**, 135 (1982).
185. *Madden T. D., Peel W. E., Quinn P. J., Chapman D.*, J. Biochem. Biophys. Meth., **2**, 19 (1980).
186. *Vigo C., Goni F. M., Quinn P. J., Chapman D.*, Biochim. Biophys. Acta, **508**, 1 (1978).
187. *Quinn P. J., Taylor C. E.*, J. Mol. Catal., **13**, 389 (1981).
188. *Ozin G. A., Francis C. G., Huber H. X.*, пат. США 4292253 (1981); Chem. Abs., **95**, 210494 (1981).

Глава 2

ПОЛУЧЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ

Как правило, сравнительно легко определить требования, предъявляемые к свойствам материалов, используемых в качестве носителей металлокомплексных катализаторов, но получение носителей с заданными свойствами — довольно сложная задача. Пожалуй, не сложно изготовить частицы нужных размеров, но характеристика носителей становится менее определенной, если учитывать другие факторы, например распределение донорных центров. Таким образом, при рассмотрении вопроса о создании модифицированных функциональными группами носителей особое внимание должно уделяться их структуре на молекулярном уровне, поскольку ошибочно предполагать, что функциональные центры распределены однородно в полимере и не оказывают влияния друг на друга. Носитель также нельзя считать простой подложкой, особенно в случае полимерных материалов, для которых при последующем использовании матричный эффект и сольволиз могут играть важную роль.

Несмотря на указанные сложности в применении полимерных носителей для создания каталитических систем, в настоящее время в этих целях используется ряд полимерных систем на основе либо промышленных материалов, либо носителей, полученных в лабораторных условиях. В этой главе будут рассмотрены способы приготовления функционализированных носителей путем модификации исходных полимеров и неорганических материалов, а также полимеризации различных мономеров, включающих функциональные группы. Будут также обсуждены свойства исходных материалов в тех случаях, когда они могут оказывать влияние на качества закрепленных металлокомплексных катализаторов.

2.1. Общее рассмотрение органических полимеров

Органические полимеры как носители можно разделить на две группы: линейные и сшитые. Целью книги не является детальное описание способов получения полимеров-носителей; этот вопрос довольно подробно обсуждается в литературе [1—

4]. Однако целесообразно рассмотреть типы полимеров, которые можно легко синтезировать или применить в качестве носителей, а также свойства этих материалов, способные оказать влияние на каталитическую активность закрепленных металлокомплексов.

а) *Линейные органические полимеры.* Они могут быть получены поликонденсацией или полимеризацией. Для реакции поликонденсации обычно требуются два бифункциональных реагента, при этом рост цепи происходит с обоих концов образующейся макромолекулы. Примером реакции этого типа может служить взаимодействие между дикарбоновыми кислотами и двухатомными спиртами или диаминами с образованием полиэфира или полиамида соответственно. Иногда вместо дикарбоновой кислоты удобнее использовать хлорид или диизоцианат. Поликонденсация позволяет получать полимеры с высокой средней молекулярной массой и широко применяется в промышленности в крупнотоннажном производстве различных полимеров, например найлона. Основным недостатком этих материалов является сложность их модификации — создание донорных центров для закрепляемых металлокомплексов, особенно в случае полиэфиров. Полиамиды, обладая реакционноспособной группой $>$N—H, модифицируются легче [5].

Полимеризация — это процесс соединения молекул мономеров типа алкенов под влиянием анионно-координационных (типа Циглера — Натта), анионных, катионных или радикальных инициаторов. В отсутствие процессов сшивания довольно просто контролировать длину растущей цепи, и именно этот фактор, как будет показано ниже, имеет важное значение при исследовании поведения линейных полимеров в контакте с органическими растворителями. Суспензионная полимеризация — вероятно, наиболее удобный метод осуществления полимеризационного процесса, поскольку позволяет получать в реакционном объеме сферические твердые частицы — «шарики». Обычно в таком процессе используют растворитель, в котором мономер нерастворим. Полимеризацию проводят в реакторе с перемешиванием в среде жидкого мономера до образования сферических частиц заданных размеров. Катализатор, как правило, растворим в мономере и активируется после того, как начинается перемешивание и образование шариков. Полимеризацию часто инициируют свободными радикалами, образующимися при термическом или фотохимическом распаде азобисизобутиронитрила. При получении сополимеров суспензионным методом могут возникать определенные сложности. Сополимеризация — процесс, в котором полимер образуется из мономеров двух типов или более. Одна из сложностей заключается в выборе раство-

рителя, особенно если один мономер гидрофобный, а другой гидрофильный. Структура образующихся сополимеров будет обсуждаться только совместно с другими вопросами в последующих разделах.

Конформационное строение линейных полимеров определяется не только взаимодействием полимерных цепей с растворителем, но и такими факторами, как длина цепи и концентрация «раствора» полимера. Применение хорошего растворителя (например, бензола для полистирола) позволяет получать истинный раствор полимера со статистическим набором конфигураций цепей в виде вытянутых спиралей. В плохих растворителях спирали сокращаются, и в предельном случае взаимодействие между полимером и растворителем становится пренебрежимо малым по сравнению с взаимодействием между макромолекулами, в результате полимер высаживается из раствора. Для того чтобы получить растворы полимеров, в которых отсутствовало бы взаимодействие цепей, т. е. цепи были бы изолированными, нужно готовить растворы очень низких концентраций — менее 2 масс. %. Рост концентрации приводит к увеличению взаимодействия между цепями даже в хороших растворителях. Таким образом, при использовании линейных полимеров в качестве носителей для закрепленных металлокомплексов необходимо учитывать как внутри-, так и межцепные взаимодействия.

б) *Сшитые полимеры.* При использовании сшитых полимеров часто исчезают неопределенности, связанные с их структурой в системе полимер — растворитель, зато появляется ряд новых факторов, которые следует принимать во внимание. Сшитые полимеры состоят из линейных цепей, связанных между собой либо случайным образом, либо с высокой степенью упорядоченности, образуя пространственные сетки. Для получения сшитых полимеров могут быть использованы также реакции поликонденсации и полимеризации.

Сшитые полимеры можно получить по реакции поликонденсации добавлением трифункциональных мономеров к бифункциональным реагентам, используемым для получения линейных полимеров. Так, введение в поликонденсационную систему трехатомного спирта, например глицерина, приводит к образованию сшитого полиэфира. Аналогичным образом сочетание двухатомного спирта с трехатомным при взаимодействии с диизоцианатом приводит к образованию полиуретана. Эти полимеры, а также фенолформальдегидные смолы широко применяются в промышленности, однако как носители металлокомплексных катализаторов еще недостаточно хорошо изучены.

До настоящего времени сшитые полимеры, полученные полимеризацией, как носители использовались шире, чем поликон-

денсационные. Это объясняется большим интересом исследователей к сшитым полимерам на основе полистирола, обеспечивающим возможность их легкой функционализации. Подробнее эти системы будут рассмотрены в разд. 2.2.

Такой тип полимера образуется при сополимеризации олефина и диена по схеме 1.

$CH_2{=}CHR + CH_2{=}CH\sim\sim\sim CH{=}CH_2$

(∼∼∼ = полимерная цепь)

Схема 1

Очевидно, что соотношение олефина и диена будет влиять на число сшивок и, таким образом, на жесткость образующегося полимера. Однако такой подход является упрощенным, поскольку другие факторы также оказывают сильное влияние на макроструктуру полимера. Знание макроструктуры сшитого полимера исключительно важно, поскольку оно определяет доступность активных центров как для растворителя, так и для реагентов. Другим важным фактором является размер пор — параметр, который может изменяться для каждой конкретной системы в зависимости от соотношения олефина и диена, способа сополимеризации, растворителя, используемого в реакции, а также растворителя, в котором происходило предварительное набухание полимера, и т. д. [6, 7]. Последнее обстоятельство на самом деле — вторичный эффект, поскольку набухаемость полимера определяется его макроструктурой, т. е. в основном соотношением олефина и диена и условиями сополимеризации. Существуют два основных типа сшитых полимеров: микропористые и макропористые (или макросетчатые) [7—9]. Эти структурные типы полимеров чаще всего упоминаются авторами при описании материалов, которые используются в исследованиях, связанных с закрепленными катализаторами.

Микропористые полимеры получают в тех случаях, когда сополимеризацию проводят в неинертных растворителях. При этом растущие полимерные цепи сольватированы непрореагировавшим мономером, который по мере расходования приводит к агрегации цепей и в конечном итоге к образованию стеклообразного продукта. В отсутствие растворителя размер пор приблизительно соответствует расстоянию между полимерными цепями, и такой полимер характеризуется общей микропористостью. Добавление хорошего растворителя, обладающего высоким сродством к полимеру, приводит к увеличению степени набухания и пористости. Такие набухшие полимеры называют «гелями», и степень набухания, естественно, зависит как от используемого растворителя, так и от числа сшивок. Чем выше степень сшивания, тем более затруднен процесс набухания. Таким образом, для полимеров этого типа размер пор в значительной мере определяется содержанием диена в сополимеризационной системе [6], и этот фактор всегда учитывается при описании сшитых полимерных материалов. Обычно используют полимеры со степенью сшивания около 2% и, как правило, меньше 10%. При очень низких степенях сшивания (<0,5%) полимер ведет себя как линейный и, вероятно, не сохраняет своей структуры в присутствии хороших растворителей.

Один из способов увеличения пористости — применение в сополимеризационном процессе инертных растворителей [6, 7]. Обычно используют растворитель, в котором растворим как мономер, так и сшивающий агент (последний берется в большом количестве, до 60%). Вследствие эффекта разбавления и наличия большого количества сшивающего агента в начале процесса образуется сополимер с высокой степенью сшивания, который высаживается из раствора в виде отдельных частиц. Осаждающиеся частицы связываются полимерными цепями с меньшей степенью сшивания, образующимися из обедненного мономером раствора. Благодаря своей гетерогенной природе эти полимеры способны хорошо сохранять пористую структуру и после удаления растворителя. Их иногда называют неоднородно сшитыми. Такие полимеры поглощают хорошие растворители, но способны также впитывать и плохие, что обусловлено их макропористой структурой. При использовании растворителя, в котором образующийся полимер высаживается, в нем формируются стабильные крупные поры. Эти полимеры обладают пористой структурой даже в сухом виде и одинаково активно впитывают хорошие и плохие растворители. Полученные таким образом макросетчатые полимеры имеют поры больших размеров и высокую удельную поверхность. При высокой степени сшивания они лишь слабо набухают даже в хороших растворителях.

Все вышеописанные способы получения сшитых полимеров могут быть использованы в эмульсионной полимеризации для получения шариков заданных размеров. Важное значение имеют физические свойства получаемых полимеров, поскольку применение их в качестве носителей должно быть методически простым.

Существенным недостатком сильносшитых полимеров является их хрупкость, приводящая к механическому разрушению материалов. При низких степенях сшивания могут образовываться полимеры, которые в присутствии растворителя представляют собой не поддающиеся обработке полужидкие материалы.

Сшитые полимеры получают также методом попкорн-полимеризации (или Ω-полимеризации). Этот процесс протекает в том случае, когда олефин и диен нагревают совместно, но без инициатора. Начавшаяся спонтанная реакция может привести в зависимости от условий к образованию либо стеклоподобной микропористой смолы, либо гранул, которые, быстро расширяясь, сначала заполняют пространство, занятое жидкими реагентами, а затем и пространство над жидкостью. Подобный процесс формирования полимера напоминает изготовление «воздушных зерен» (popcorn), объясняя тем самым это отчасти необычное название. Такие полимеры, слабо набухая даже в хороших растворителях, способны впитывать большие количества растворителя, вероятно, благодаря наличию пор.

2.2. Системы на основе стирола

Широко используют два типа полимеров на основе стирола: первый — функционализированный промышленный полистирол, второй — полученный совместной полимеризацией стирола, дивинилбензола и функционализированного стирола.

2.2.1. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Традиционный способ создания носителей закрепленных катализаторов — функционализация промышленного полистирола. Способы получения полистирольных мембран, гелей (микропористый полистирол) и макропористых шариков в лабораторных условиях подробно описаны в литературе [8, 9]. При использовании промышленного гранулированного полистирола необходимо предварительно его обработать, чтобы удалить примеси, остающиеся после проведения эмульсионной полимеризации [10]. Типичными примесями являются коллоидный гидроксид алюминия, флоридин, карбоксиметилцеллюлоза, стеариновая кислота, лаурилсульфат натрия и полиакриламид натрия [11].

Эти примеси, остающиеся на поверхности шариков, образуют поверхностные ионы и препятствуют проникновению в объем сшитого полимера реагентов ионного типа, таких, как бутиллитий или дифенилфосфид лития. Довольно полное удаление поверхностных примесей достигается следующей методикой [10]. Полимер последовательно промывают в 1 н. NaOH (60 °C), 1 н. HCl (60 °C), 1 н. NaOH (60 °C), 1 н. HCl (60 °C), H_2O (25 °C), ДМФ (40 °C), 1 н. HCl (60 °C), H_2O (60 °C), CH_3OH (20 °C), в смесях $CH_3OH : CH_2Cl_2$ (3 : 2 объемных частей), $CH_3OH : CH_2Cl_2$ (1 : 3), $CH_3OH : CH_2Cl_2$ (1 : 9), чистым CH_2Cl_2, после чего высушивают до постоянной массы при 100 °C в вакууме (при давлении 10 мм рт. ст. в течение более 12 ч, затем несколько часов при 0,1 мм рт. ст.).

Для модификации исходного полистирола используют широкий набор функциональных групп. Первым этапом функционализации является, как правило, активация через стадию литирования или хлорметилирования.

2.2.1а. *Литирование* осуществляется либо прямым действием *н*-бутиллития, комплексно-связанного с N, N, N′, N′-тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА), реакция (1) [12—17], либо путем обмена галогена на металл в галогензамещенном полимере, реакция (2) [17—22]:

Ⓟ—C_6H_5 + *н*-BuLi —ТМЭДА→ Ⓟ—C_6H_4—Li + ↑*н*-BuH (1)

Ⓟ—C_6H_4—X + RLi ——→ Ⓟ—C_6H_4—Li + RX (2)

Реакция (1) сопровождается переносом протона от ароматического кольца к комплексу *н*-бутиллития с ТМЭДА, причем последний значительно повышает основность *н*-бутиллития в комплексе. Литирование всегда происходит в ароматическое кольцо. Это дает основание полагать, что любое установление равновесия с образованием термодинамически более устойчивой формы, литированной в основной цепи, либо идет очень медленно, либо вообще стерически невозможно. Положение лития в кольце неоднозначно, но можно считать, что литирование происходит преимущественно (~66%) в *мета*-положение [14, 15, 23]. Более раннее предположение [12] о том, что около 80% лития находится в *пара*-положении, вероятно, ошибочно и возникло из-за отсутствия в то время экспериментальных возможностей, позволяющих однозначно идентифицировать *мета*- и *пара*-замещенные продукты. Степень литирования, при которой происходит выпадение осадка, зависит от рас-

творителя. Так, в циклогексане осаждение начинается при литировании ароматического кольца на 8—20% [12, 13]. В смеси тетрагидрофуран — бензол выпадение осадка наблюдается при литировании на 22%, тогда как в чистом бензоле можно добиться и более высоких степеней литирования [24].

Весьма ценной является реакция обмена галогена на металл [реакция (2)], поскольку она позволяет получать более высокую степень литирования. Образующаяся при этом металл-углеродная связь прочнее, чем в литийалкиле. Эффективность реакции зависит от природы галогена и уменьшается в ряду $Cl < Br < I$ [18]. Кроме того, важна чистота исходных продуктов галогенирования. Первоначально рекомендовалась методика иодирования полистирола [19—21] посредством I_2/H_2SO_4 [25] или I^-/IO_3^- [26], так как в этих условиях галоген вводится в *пара*-положение и последующий литиевый обмен происходит гладко без побочных реакций [27]. При проведении иодирования следует принять определенные меры, чтобы избежать реакций Вюрца, приводящих к образованию сшивок в полимере. Это достигается путем медленного добавления растворенного в бензоле иодированного полимера к избытку *н*-бутиллития в бензоле.

В настоящее время общепринят другой метод галогенирования — бромирование [17], которое можно проводить раствором брома в CCl_4 при использовании льюисовой кислоты в качестве катализатора или без нее, а также с помощью Br^+-содержащих реагентов в присутствии ацетата таллия, обеспечивающего специфическое *пара*-замещение [28, 29]. Бромирование позволяет достигать более высоких степеней галогенирования полимера [17]. При перемешивании слабосшитого полистирола с раствором брома в CCl_4 в темноте и в отсутствие катализатора происходит частичное бромирование, в то время как полистирол с большей степенью сшивания бромируется в значительной мере [30]. Это является результатом присоединения брома к остаточным двойным связям, а также радикального бромирования этилстирильных группировок, составляющих значительную долю ароматических групп в этих полимерах. Максимальная степень бромирования достигается в присутствии в качестве катализатора льюисовых кислот: хлорида железа [17, 25, 31], хлорида алюминия [32] или ацетата таллия [17, 33—36]; последний и рекомендуют использовать в этих процессах, поскольку он дает наиболее чистые продукты.

Для того чтобы увеличить эффективность обмена, полимеры с высокой степенью галогенирования обычно подвергают неоднократной обработке *н*-бутиллитием. Потребность в этом частично определяется природой полимера. Так, макросетчатый полистирол с высокой степенью бромирования проявляет тенденцию к полному обмену в тетрагидрофуране [17]. Напротив,

слабосшитые гели дают невоспроизводимые результаты в тетрагидрофуране и циклогексане. Однако в бензоле и толуоле литирование протекает легко и полностью [17]. Тем не менее следует отметить, что для галоген-литиевого обмена характерна плохая воспроизводимость и каждая конкретная система должна исследоваться детально в целях оптимизации результатов.

2.2.1б. *Хлорметилирование* может осуществляться путем взаимодействия с хлорметиловым эфиром по реакции Фриделя — Крафтса в присутствии $SnCl_4$ [37, 38]:

$$\text{(P)}-C_6H_5 + ClCH_2OCH_3 \xrightarrow{SnCl_4} \text{(P)}-C_6H_4-CH_2Cl \qquad (3)$$

Препаративные детали приведены в работах [8, 9, 37]; отметим лишь, что работа с хлорметиловым эфиром требует особой тщательности, поскольку он является канцерогеном. Получаемый продукт известен под названием смолы Меррифилда, который получил этот полимер и широко применял его в синтезе пептидов [39]. В модельной реакции хлорметилирования кумола в аналогичных условиях образуется смесь изомеров *о*:*м*:*п* в отношении 12:3:85 [40]. Таким образом, и в случае полистирола большая часть заместителей, вероятно, находится в *пара*-положении. Исследование ИК-спектров хлорметилированного полистирола доказало справедливость этого предположения для полимера с высокой степенью хлорметилирования [41]. Кроме того, Меррифилдом показано, что хлорметильные группировки распределены довольно однородно по полимерным цепям, причем значительная доля их находится в межузловых полостях сшитой смолы [42]. В дальнейшем образующийся бензилгалогенид сам может участвовать в реакциях электрофильного замещения и приводить к образованию метиленовых сшивок:

$$\text{(P)}-C_6H_4-CH_2Cl + \text{(P)}-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{SnCl_4} \text{(P)}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\text{(P)} \qquad (4)$$

Такая реакция становится более значимой при бóльших степенях хлорметилирования. Реакция образования метиленовых сшивок может быть сведена к минимуму при работе с растворами полимеров низких концентраций и достаточно малых временах реакции [43]. Удобными растворителями оказались четыреххлористый углерод [43], тетрахлорэтилен [44] и диоксан [45]. Слабые льюисовы кислоты, например хлористый цинк, активируют реакцию (3), одновременно подавляя реакцию (4) [45, 46].

2.2.1в. *Фосфинирование* проводится путем введения группировок $—PPh_2$ или $—CH_2PPh_2$ в ароматическое кольцо полистирола. Введение $—PPh_2$ может осуществляться взаимодействием бромированного или иодированного полимера с $MPPh_2$ [26, 47—56] (M=Li, Na, K) либо литированного полимера с Ph_2PCl [16, 53, 57—59]:

$$\text{Ⓟ}—C_6H_4—Br \xrightarrow[(M = Li, Na, K)]{MPPh_2} \text{Ⓟ}—C_6H_4—PPh_2 \quad (5)$$

$$\text{Ⓟ}—C_6H_4—Li \xrightarrow{Ph_2PCl} \text{Ⓟ}—C_6H_4—PPh_2 \quad (6)$$

Хотя формально получающиеся продукты идентичны, на самом деле детальная природа конечных продуктов, количество непрореагировавших реагентов и распределение фосфиновых групп в полимере различаются, поскольку скорости реакций на разных стадиях различны. Следует отметить, что реакция (5) трудно контролируема и плохо воспроизводима [16]. Нанесенный асимметричный катализатор получен взаимодействием литированного полистирола с ClP(ментил)$_2$ по реакции (6) [60, 61].

При взаимодействии смолы Меррифилда с $MPPh_2$ (M=Li, Na или K) образуется Ⓟ-(n-C_6H_4)CH_2PPh_2 [26, 48, 53, 62—66].

Реакции фосфинирования протекают сравнительно медленно, кроме того, фосфиновые реагенты довольно объемны, что приводит к тому, что фосфинирование полистирольных шариков происходит менее однородно, чем хлорметилирование. Это хорошо заметно на образцах с узкими порами [67]. Применение LiPPhR (где R — метил или ментил), а также LiP(ментил)$_2$ позволяет получать оптически активные полимерные носители [60, 68, 68а]. Наличие в полимере группировок $—CH_2PPh_2$ может привести к побочной реакции кватернизации с соседними хлорметильными группировками:

$$\text{Ⓟ}(CH_2PPh_2)(CH_2Cl) \longrightarrow \text{Ⓟ}(CH_2)_2\overset{+}{P}Ph_2 \; Cl^- \quad (7)$$

В конечном итоге образуется малоактивный закрепленный родиевый(I) катализатор гидроформилирования [69]. Взаимодействием бромированного полистирола с $Li(CH_2)_3PR_2$ был полу-

чен полимер, функционализированный группировками $-(CH_2)_3PR_2$ [70]. Нанесенные асимметричные фосфины были получены закреплением на носителе $Li(CH_2)_nPRR'$ [70]. Чтобы обеспечить удаленность сформированных фосфиновых металлокомплексов от поверхности полимера и максимальное содержание их в объеме растворителя, для закрепления фосфинов на полистироле можно использовать очень длинные алкильные цепи. Такой подход был осуществлен [71] серией реакций

$$\text{Ⓟ}-CH_2NH_2 + CH_2{=}CH(CH_2)_8COCl \xrightarrow[12\,ч]{py,\ 60°C} \text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_8CH{=}CH_2$$

$$\text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_8CH{=}CH_2 \xrightarrow{1)\ BH_3{,}SMe_2,\ 0°C, 1ч;\ 2)\ H_2O_2} \text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_{10}OH$$

$$\text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_{10}OH \xrightarrow{TosCl} \text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_{10}OTos \xrightarrow{LiPPh_2\ в\ ТГФ} \text{Ⓟ}-CH_2NHCO(CH_2)_{10}PPh_2 \qquad (8)$$

Совершенно другой подход к фосфинированию полистирола, позволяющий вводить группы $-PCl_2$ непосредственно в ароматическое кольцо, сводится к обработке полимера трихлоридом фосфора в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ [72]. Эти фосфиновые группы алкилируются или арилируются алкилом или арилом лития [72].

Хелатные фосфины также используют для функционализации полистирола. Введение diop-фосфинов (diop — 2,3-*о*-изопропилиден-2,3-дигидрокси-1,4-бис(дифенилфосфино)бутан) проводили первичным окислением в ДМСО групп $-CH_2Cl$ смолы Меррифилда до $-CHO$ с последующей функционализацией, реакция (9) [73—75]. По реакции (10) получали нанесенный асимметричный аминофосфин [76]. Простые бидентатные фосфины вводили в полистирол по реакциям (11) и (12) [77, 78].

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow[в\ ДМСО\ [82]]{окисление} \text{Ⓟ}-C_6H_4-CHO$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CHO \xrightarrow{HO-CH(H)(CH_2OTos)-CH(H)(CH_2OTos)-OH} \text{Ⓟ}-C_6H_4-CH\langle{}^{O-CH(H)-CH_2OTos}_{O-CH(H)-CH_2OTos}\rangle \qquad (9)$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CH\langle{}^{O-CH(H)-CH_2OTos}_{O-CH(H)-CH_2OTos}\rangle \xrightarrow{LiPPh_2} \text{Ⓟ}-C_6H_4-CH\langle{}^{O-CH(H)-CH_2PPh_2}_{O-CH(H)-CH_2PPh_2}\rangle$$

$$R(H)C(H_2N)-COOH \rightarrow \rightarrow \rightarrow R(H)C(Me_2NHCl)-CH_2Cl \xrightarrow[\text{ТГФ}]{H_2PPh,\ KO\text{-}трет\text{-}Bu} R(H)C(Me_2N)-CH_2PHPh \xrightarrow{1)\ н\text{-}BuLi;\ 2)\ (P)-CH_2Cl} (P)-CH_2P(Ph)-CH_2-C(H)(R)NMe_2 \quad (10)$$

$$\text{(эпихлоргидрин)}\ Cl + 2KPPh_2 \longrightarrow Ph_2P-CH_2-CH(OK)-CH_2-PPh_2 + KCl \xrightarrow{(P)-CH_2Cl} (P)-CH_2-CH(CH_2PPh_2)_2 \quad (11)$$

$$(P)-Br + KPhP(CH_2)_nPPh_2 \xrightarrow[(n = 2, 3, 4)]{} (P)-P(Ph)(CH_2)_nPPh_2 \quad (12)$$

2.2.1г. *Другие функциональные группы.* Большой набор различных функциональных групп (табл. 1) применяют для функционализации полистирола, хотя чаще всего используют все же фосфины. Препаративные детали читатель может найти в литературе, приведенной в таблице.

Существуют некоторые доказательства того, что полученный по реакции (13) полистирол, содержащий циклопентадиенильные группировки, связанные непосредственно с фенильными

$$(P)-Li + \text{циклопентенон} \longrightarrow (P)-C_5H_6(OH) \xrightarrow{\text{нагревание}} (P)-C_5H_5 \quad (13)$$

кольцами [123, 124], не обладает однородной структурой и ведет себя аномально при закреплении на нем комплексов переходных металлов [129]. Дополнительное подтверждение этому получено из модельной реакции

Таблица 1. Функциональные группы, используемые для модификации полистирола

Функциональная группа	Исходный полимер[a]	Реагент	Литература
$-SO_3H$	Ⓟ	Конц. H_2SO_4	8,9,79,80
$-CHO$	Ⓟ$-CH_2Cl$	ДМСО, $NaHCO_3$	37,81–86
$-COOH$	Ⓟ$-Li$	CO_2	17,87
	Ⓟ$-CH_2Cl$	1) ДМСО, $NaHCO_3$ 2) $Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, HOAc	84,85
$-CH_2OH$	Ⓟ$-CH_2Cl$	NaOH	88
$-CH_2CH_2OH$	Ⓟ$-Li$	(оксиран)	8,9,17
$-CH_2CH_2OP(OEt)_2$	Ⓟ$-CH_2CH_2OH$	$ClP(OEt)_2$	8,9
$-CH_2O$-краун-эфир	Ⓟ$-CH_2Cl$	Na-соль краун-эфира	89–92
$-CH_2NHCO(CH_2)_nBr$, используется для закрепления краун-эфиров	Ⓟ$-CH_2NH_2$	$ClCO(CH_2)_nBr$	96
$-CH_2-CH(COCH_3)_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	Либо Hacac + следы NaOEt в ТГФ, либо Na(acac) + NaI	93, 94
$-CH(COOEt)_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	$CH_2(COOEt)_2$ + $NaHCO_3$	95
$-CH_2NH-C_6H_4-COOH$ (орто)	Ⓟ$-CH_2Cl$	o-$H_2N-C_6H_4-COOH$	7, 99
$-NH_2$	Ⓟ	1) HNO_3, Ac_2O, HOAc 2) $SnCl_2$, HCl, HOAc 3) KOH, MeOH	100
$-CH_2NH_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	1) Фталимид калия в ДМФ 2) Этанольный раствор гидразина	96
$-CH_2NR_3^+Cl^-$	Ⓟ$-CH_2Cl$	NR_3	37,101,102

$-CH_2N\{(CH_2)_3NH_2\}_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	1) NaI, Me_2CO 2) $HN(CH_2CH_2CN)_2$, ТГФ 3) BH_3.ТГФ	103, 104
$-CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ $-CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ $-CH_2NH(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	-ен -диен -триен	105
$-CH_2OCONH(CH_2)_nNH_2$	Ⓟ$-CH_2OH$	1) $ClCOOC_6H_4NO_2$-*n* 2) $H_2N(CH_2)_nNH_2$	106
N	Ⓟ$-Li$	Пиридин	107
N N	Ⓟ$-Li$	Дипиридил	32,108–110
$-CH_2N$ =N	Ⓟ$-CH_2Cl$	Имидазолят лития в ТГФ	111
		Имидазолят натрия в ДМФ	112
$-SO_2NH-$ N N	Ⓟ$-SO_2Cl$	H_2N- N N	113
$-SO_2Cl$	Ⓟ	$ClSO_3H$, CCl_4	113
$-CH_2O-C_6H_4-NRPPh_2$	Ⓟ$-CH_2Cl$	1) $NaO-C_6H_4-NHR$ 2) $ClPPh_2$	114
$-CH_2XTPP$ (X = NH, COO, CO; TPP — тетрафенилпорфирин)	Ⓟ$-CH_2Cl$	TPPXH (X = NH, COO) или TPPCOCl (X = CO)	115

$-NHYTPP$ ($Y = CO$ или SO_2)	Ⓟ$-NH_2$	$TPPH_2(YCl)_4$	100
$-CH_2CN$	Ⓟ$-CH_2Cl$	NaCN, ДМСО	116
$-CH_2CH_2NC$	Ⓟ$-CH_2Cl$	$LiCH_2NC$	117
$-AsPh_2$	Ⓟ$-Li$	$ClAsPh_2$	118
	Ⓟ$-Br$	$LiAsPh_2$	118
$-SH$	Ⓟ$-Li$	1) Сера 2) $LiAlH_4$	17,119
$-SMe$	Ⓟ$-Li$	MeSSMe	31,33
$-CH_2SH$	Ⓟ$-CH_2Cl$	$S{=}C(NH_2)_2$	120
$-CH_2SMe$	Ⓟ$-CH_2Cl$	KSMe	121
$-CH_2S-C_6Cl_4(SH)$	Ⓟ$-CH_2Cl$	1) C_6Cl_5SNa 2) NaSH	122
$-C_5H_5$ [б]	Ⓟ$-Li$	1) C_5H_6O (циклопентенон) 2) H^+	123,124,129
$-CH_2-C_5H_5$	Ⓟ$-CH_2Cl$	NaCp	125,126
$-CH_2C_2B_{10}H_{11}$	Ⓟ$-CH_2Cl$	$LiC_2B_{10}H_{11}$	127
$-CH_2C_2B_9H_{10}$	Ⓟ$-CH_2Cl$	$Na_2C_2B_9H_{10}$	128

[а] Ⓟ **— полистирол; Ⓟ$-Li$ и Ⓟ$-CH_2Cl$ — функционализированные полистиролы, описанные в подразд. 2.2.1а и 2.2.1б;** Ⓟ$-NH_2$, Ⓟ$-CH_2NH_2$, Ⓟ$-CH_2OH$, Ⓟ$-SO_2Cl$ — функционализированные полистиролы, полученные по методикам, которые описаны в литературе, приведенной в данной таблице.

[б] Модифицированный полимер может не обладать структурной однородностью (см. подразд. 2.2.1г).

$$C_5H_6O + PhLi \longrightarrow \text{1-Ph-1-OH-циклопентен } (10\text{–}20\%) + \text{3-Ph-циклопентанон} + \text{Ph-циклопентадиен} + \text{Полимер} \quad (14)$$

по которой образуется лишь 10—20% требуемого продукта. Другой подход к получению полистирола, модифицированного циклопентадиенилом, обсуждается в разд. 2.2.2.

2.2.2. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО СТИРОЛА

Еще один подход к получению модифицированного полистирола состоит в полимеризации функционализированных мономеров. В процессе гомополимеризации таких мономеров образуется линейный полимер, в каждом звене которого имеется функциональная группа. Линейный полимер, в котором лишь часть звеньев будет содержать функциональные группы, может быть получен сополимеризацией со стиролом или каким-либо другим мономером [18]. Такой подход позволяет задавать степень функционализации, хотя, безусловно, не гарантирует однородности распределения функциональных групп на полимере. При добавлении дивинильных мономеров, например дивинилбензола, образуются сшитые полимеры. Сополимеризацией соответствующих мономеров был получен полистирол с закрепленными фосфинами [58, 70, 130—136] и пиридинами [110, 111, 130, 137, 138].

Метод суспензионной полимеризации позволяет получать такие полимеры в виде шариков или гранул (см. подразд. 2.1б). Однако использование функционализированных сомономеров имеет свои трудности. Например, если один из сомономеров хорошо растворяется в воде, то в лучшем случае какая-то часть его будет оставаться в воде, а в худшем — этот сомономер может действовать как поверхностно-активное вещество, снижая тем самым качество суспензии. Хотя степень внедрения в сополимер звеньев 4-винилпиридина обычно значительно меньше теоретической, тем не менее авторами работы [137] успешно проведен процесс суспензионной полимеризации с этим сомономером. Относительные реакционные способности отдельных мономеров являются наиболее значимым фактором, влияющим и на содержание и на распределение мономерных звеньев в цепи сополимера. В промышленном производстве трудности, связанные с этим фактором, гораздо легче преодолимы, чем в лабораторных условиях. В промышленном процессе каждый сомономер может подаваться в реакционную смесь с такой скоростью, чтобы соотношение мономеров поддерживать на нужном уровне. В лабораторных условиях это сделать намного сложнее, так как процесс полимеризации сомономеров проводят, как правило, до высокой степени превращения, а затем производят выборочный анализ флуктуации состава образующегося сополимера [140, 141].

Необходимость коррекции концентрации сомономеров можно продемонстрировать на примере сополимеризации *п*-стирилдифенилфосфина и стирола. Первый мономер обладает более высокой реакционной способностью, поэтому на начальном участке сополимеризации будет наблюдаться тенденция к образованию блоков, состоящих из фосфинированных мономеров. По

мере расходования этого сомономера состав образующегося сополимера будет более однородным [132]. Ясно, что таким образом трудно получить однородный сополимер с чередующимися звеньями сомономеров.

Реакционные способности стирола и 4-винилпиридина, наоборот, приблизительно одинаковы, и в этом случае образуется сополимер со статистическим распределением звеньев [142, 143]. Состав и распределение звеньев в цепи образующегося сополимера определяются исходным мольным отношением мономеров.

Ряд других мономеров, помимо двух указанных, был сополимеризован со стиролом. Среди них $Ph_2P(CH_2)_nCH{=}CH_2$ ($n \geqslant 1$) [144] и оптически активный мономер **1**, получаемый по реакции (15) [145, 146]. Мономер **1** сополимеризовали также с 2-гидроксиэтилметакрилатом [реакция (16)].

COCl + Ph_2P, CH_2PPh_2, N–H ⟶ CO–N, PPh_2, CH_2PPh_2 (15)

1

$$1 + CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$\xrightarrow{(m/n = 1/24)}$ CH, CH_2, m, C, CH_3, CH_2, n, $COOCH_2CH_2OH$, CO–N, PPh_2, CH_2PPh_2 (16)

Совсем необязательно необходимые функциональные группы сразу вводить в исходный мономер. Так, сополимеры стирола, содержащие винилфенол или глицидиловый эфир винилфенола, под действием соединений фосфора(III) дают фосфинированные носители, хорошо набухающие в углеводородных растворителях, с низкой гигроскопичностью и высокой стабильностью [147].

При сополимеризации водной суспензии или метанольных растворов стирола и дивинилбензола в присутствии оксида кремния образуются носители смешанного типа — частицы оксида кремния с покрытием из сшитого полистирола. Эти носители обладают чрезвычайно развитой поверхностью и обеспечивают высокую доступность каталитически активных центров.

для реагентов, исключая необходимость диффузии последних в объем полимера [148].

Как уже отмечалось в подразд. 2.2.1г, есть основания считать, что образующийся по реакции (13) полистирол, модифицированный циклопентадиенильными группировками, может обладать совсем не такой простой структурой, как можно было бы ожидать [129]. Способ получения нужного продукта представлен схемой 2. Несмотря на кажущуюся сложность, он имеет

Схема 2

ряд преимуществ: 1) обеспечивается однородность структуры и чистота лигандов; 2) существует возможность регулировать содержание циклопентадиенильных группировок в полимерной цепи, а следовательно, и изолировать их друг от друга; 3) подбором сомономера можно влиять на природу и полярность полимерной цепи; 4) существует возможность регулировать степень сшивания [129].

2.3. Полимеры нестирольного типа

В качестве носителей закрепленных металлокомплексных катализаторов используют также полифениленоксидные полимеры, которые обладают повышенной по сравнению с полистиролом термостабильностью и механической прочностью. Поли-2,6-диметилфениленоксид и поли-2,6-дифенилфениленоксид, модифицированные циклопентадиенильными группировками, получали [149] по реакциям

(17)

(18)

Эти полимеры использовали в качестве носителей комплексов титана, активных в процессе гидрирования, а также кобальтовых и родиевых катализаторов гидроформилирования.

Особый интерес в качестве носителя закрепленных катализаторов представляет поливинилхлорид. Это связано с наличием у исходного полимера активного атома хлора [50, 52, 53]. Одна-

ко попытки модифицировать его фосфиновыми группами по реакции

$$-(-CH_2-\underset{Cl}{CH}-)_n- + LiPPh_2 \xrightarrow{ТГФ} -(-CH_2-\underset{Cl}{CH}-)_{n-x}-(-CH_2-\underset{PPh_2}{CH}-)_x- \quad (19)$$

оказались безуспешными, поскольку приводили к деструкции полимерных цепей [150, 151]. Для полного замещения всех атомов хлора полимер нужно кипятить с обратным холодильником в течение 40 ч. За это время молекулярная масса полимера падает до 1500, что соответствует цепочкам, содержащим 10—12 звеньев [152]. Для функционализации галогенсодержащих винильных полимеров использовали фосфинсодержащие алкоголяты щелочных металлов [153]. Полимеры, содержащие гидроксильные группы, такие, как поливиниловый спирт, полиаллиловый спирт, полиэтиленгликоли, полиэфиры и полистирол, модифицированный группами $—CH_2OH$, можно фосфинировать по реакции [154]

$$(P)-OH + XPR^1R^2 \longrightarrow (P)-OPR^1R^2 \quad (20)$$

(X = галоген или OR^3)

Ряд других углеводородных полимерных носителей, содержащих фосфиновые группировки либо в основной, либо в боковой цепи, был получен на основе диенов [155], полибутадиена [156] и реактивов Гриньяра [155]:

$$CH_2{=}CH(CH_2)_2CH{=}CH_2 + RPH_2 \longrightarrow -(-\underset{R}{P}-(CH_2)_6-)_n- \quad (21)$$

$$-(-CH_2CH{=}CHCH_2-)_n- + Ph_2PH \xrightarrow[\text{инициаторы радикальной полимеризации}]{h\nu \text{ или}} -(-CH_2CH_2\underset{PPh_2}{CH}CH_2-)_n- \quad (22)$$

$$ClMg(CH_2)_2MgCl + RPCl_2 \longrightarrow -(-\underset{R}{P}-(CH_2)_2-)_n- \quad (23)$$

Фосфинирование некоторых полиамидов, например поли-*м*-фениленизофталимида, осуществляли [5, 157] с помощью Ph_2PCl по реакции

$$\left[NH-C_6H_4-NH-CO-C_6H_4-CO \right]_n + Ph_2PCl \xrightarrow[\text{в } n\text{-ксилоле, 48 ч}]{N_2,\ \text{кипячение}} \left[NH-C_6H_4-N(PPh_2)-CO-C_6H_4-CO \right]_n + HCl \quad (24)$$

Выделяющийся HCl удаляли продувкой азотом. Фосфинированные полидиацетилены получали [158, 159] по реакции

$$RC{\equiv}CC{\equiv}CR \xrightarrow[R' = H,\ CH_3]{\text{нагревание, } R = -CH_2OSO_2-C_6H_4-R'} \sim C(R){=}C(R)-C{\equiv}C-C(R){=}C(R)-C{\equiv}C-C(R){=}C(R)\sim$$

$$\xrightarrow{LiPPh_2} \sim C(R){=}C(CH_2PPh_2)-C{\equiv}C-C(CH_2PPh_2){=}C(R)-C{\equiv}C-C(CH_2PPh_2){=}C(CH_2PPh_2)\sim \quad (25)$$

Хелатные дифосфины, синтезированные по реакции (26), закрепляли на полимерах, содержащих ацилхлоридные группировки, реакция (27) [160]. Носители, содержащие полидентатные фосфины,

$$(ClCH_2CH_2)_2NH_2^+Cl^- + 2HPPh_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[2)\ 2\ \text{н. } HCl]{1)\ KO\text{-}трет\text{-}Bu,\ \text{ТГФ, кипячение в течение 16 ч}} (Ph_2PCH_2CH_2)_2NH_2^+Cl^- \quad (26)$$

$$Ⓟ{-}COX + (Ph_2PCH_2CH_2)_2NH_2^+Cl^- \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{основание}} Ⓟ{-}C({=}O){-}N(CH_2CH_2PPh_2)_2 \quad (27)$$

получали [161] при взаимодействии $Li(\text{ТМЭДА})^+(Ph_2P)_2CH^-$ с полимерами, модифицированными группировками $—SiMe_2Cl$:

$$\text{(P)}-C_6H_4-SiMe_2Cl + Li(TMЭДА)^+(Ph_2P)_2CH^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(P)}-C_6H_4-SiMe_2CH(PPh_2)_2 \qquad (28)$$

Полимеры, функционализированные хиральными фосфинами, получали сополимеризацией гидроксиэтилметакрилата и продукта взаимодействия diop с производными стирола [162, 163]:

TosOH, C_6H_6; $MPPh_2$; $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OH$, 1% АИБН, C_6H_6; 1) $NaPPh_2$ 2) H_2O

(29)

Эти полимеры использовали в качестве носителей комплексов родия(I) — катализаторов асимметричного гидрирования (см. разд. 6.9.6). Подбирая сополимеры соответствующего типа, можно изменять локальное окружение активного центра [164].

Носители для кобальтовых катализаторов процесса жидкофазного окисления получали сополимеризацией $CH_2=CHPO(OEt)_2$ с акриловой кислотой, 2 [165]. Фосфинированные полиарилоксифосфазены, $\{NP(OC_6H_4PPh_2\text{-}n)(OPh)_{2-x}\}_n$, также использовали в качестве носителей металлокомплексных катализаторов [166].

$$-CH_2CH(PO(OEt)_2)-CH_2-CH(COOH)-$$

2

Носители на основе поливинилпиридинов получали как гомополимеризацией 2- или 4-винилпиридина [167—169], так и сополимеризацией их со стиролом [170], а также радиационной прививкой 4-винилпиридина к полипропилену (см. разд. 2.4) [171, 172]. В качестве сшивающего агента для поли-4-винилпи-

ридина можно использовать 1,2-дибромэтан [реакция (30)], хотя это приводит к возникновению положительного заряда на атомах азота, через которые осуществляется сшивка, а следовательно, затрудняет последующую фиксацию ионов металла [167].

$$-\!\!(-CH_2-\underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{CH}-)_n- + BrCH_2CH_2Br \longrightarrow -CH_2-\underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Br}^-}{CH}-\ \ |\ CH_2-CH_2\ |\ \text{N}^+\text{Br}^-\text{C}_5\text{H}_4-\ -CH_2-CH- \qquad (30)$$

2.4. Радиационная прививка

Рассмотренные в разд. 2.2 и 2.3 полимерные носители получают посредством различных химических реакций. Теперь обсудим другой подход — прививку к полимеру-подложке слоя, который сам будет служить носителем закрепленных металлокомплексов. В этом разделе мы рассмотрим прививку под действием различных типов излучения: УФ- или γ-излучения, ускоренных электронов с энергией около 3,5 МэВ, газоразрядной плазмы [173—176]. В табл. 2 приведены примеры различных мономеров, используемых для создания привитого слоя на ряде полимеров.

Облучение различных полимеров приводит к эмиссии электронов и образованию в них радикалов:

$$\sim\!CHR\!\sim \xrightarrow{\text{облучение}} \sim\!\dot{C}R\!\sim + H^{\cdot} \qquad (31)$$

По этим активным центрам происходит присоединение мономеров с образованием углерод-углеродной связи:

$$\sim\!\dot{C}R\!\sim + CH_2{=}CHX \xrightarrow{\text{в отсутствие } O_2} \sim\!\underset{CH_2-\dot{C}HX}{\underset{|}{C}R}\!\sim \qquad (32)$$

Образующийся радикал может участвовать в одной из трех реакций:

1) реакции рекомбинации с атомарным водородом, вероятность которой незначительна;

Таблица 2. Радиационная прививка некоторых мономеров к полимерным материалам

Прививаемый мономер	Полимер-подложка	Способ инициирования	Литература
4-Винилпиридин	Полипропилен	γ	171, 172, 176, 177
$CH_2{=}CH{-}CH_2X$ ($X{=}OH$, NH_2, SH) $CH_2{=}CHCOOR$ ($R{=}H$, Me) $CH_3COCH{=}CH_2$ $CH_2{=}CHCN$	Полиэтилен, полипропилен, полистирол	γ, ускоренные электроны (3,5 МэВ), плазма	176, 178—180
п-Стирилдифенилфосфин	Полипропилен	γ	177, 185
$Ph_2PCH{=}CH_2$	Полипропилен, ПВХ	γ	181, 182
цис-$Ph_2PCH{=}CHPPh_2$	Полипропилен, ПВХ	γ	181, 182
$C_6H_4(PPh_2){-}CH{=}CH_2$ (*о,м,п*-PPh_2) $C_6H_4(PPh_2){-}OCOCH{=}CH_2$ (*о,м,п*-PPh_2)	Полиэтилен, полипропилен, полистирол, ПВХ, целлюлоза, шерсть	γ	183, 184
п-Нитростирол	Полипропилен, полиэтилен, ПВХ	γ	181, 182, 186
$X{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2$ ($X = NH_2, Cl, Br$)	Полипропилен	γ	181
Стирол	Полипропилен,	УФ	187
Стирол	ПВХ	γ	182

2) передаче радикала на молекулу растворителя, приводящей к обрыву растущей цепи;

3) прививочной полимеризации:

$$\sim\!\!\underset{\substack{|\\ CH_2-\dot{C}HX}}{C}R\!\sim + CH_2{=}CHX \longrightarrow \sim\!\!\underset{\substack{|\\ CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX}}{C}R\!\sim \longrightarrow \text{и т.д.} \quad (33)$$

Основными типами излучения, инициирующими прививочную полимеризацию, являются:

а) γ-Излучение изотопа ^{60}Co. Несмотря на то что для этого метода требуются дорогостоящие источники, а также целый комплекс мер, обеспечивающий безопасность работ, именно его широко использовали для получения нанесенных катализаторов [171, 172, 177, 181—186, 188, 189].

б) УФ-излучение. Применение метода целесообразно для светочувствительных реагентов [187].

в) Ускоренные электроны с энергией около 3—4 МэВ. Для получения эффективных пучков нужны мощные ускорители [176, 178, 179].

г) Газоразрядная плазма [176, 178, 179].

2.4.1. МЕТОДЫ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКИ

1. Прививка совместным облучением. Такой тип прививки наиболее популярен. В этом случае полимер A_n облучается в непосредственном контакте с прививаемым виниловым мономером B. Мономер B может находиться в реакционном объеме как в виде паров, так и в жидком состоянии или в растворе. Образование привитого сополимера представлено реакцией

$$-A-A-A-A- \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} -A-A-A^{\cdot}-A- \xrightarrow{mB} \begin{array}{l} -A-A-A-A- \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; B-B-B- \end{array} \qquad (34)$$

Экспериментально это самый простой и наиболее широко распространенный метод радиационной прививки [171, 172, 176—179, 181—189], а возможно, и самый эффективный, поскольку постоянная регенерация центров роста во время прививки создает возможности для достижения высоких степеней прививки. Длина цепей привитого полимера зависит от мощности дозы излучения, поскольку этот параметр определяет отношение концентрации центров роста и числа звеньев прививаемого мономера.

2. Прививочная постполимеризация. В условиях постпрививки полимер облучается в атмосфере инертного газа или в вакууме. Облученный полимер затем обрабатывается мономером (жидким или в виде паров) при повышенных температурах. Процесс постполимеризации представлен реакцией

$$-A-A-A-A- \xrightarrow{\gamma\text{ излучение}} -A-A-A-A- \xrightarrow{mB} \begin{array}{l} -A-A-A-A- \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; B-B-B- \end{array} \qquad (35)$$

Под действием излучения в полимере образуются стабильные радикалы, мономер диффундирует к этим активным центрам, образуя привитой сополимер. Преимуществом этого метода является то, что в процессе прививки образуется лишь малое количество гомополимера B_n. На самом деле имеется и ряд недостатков. Стабильные радикалы образуются обычно на дефектах кристаллических областей полимера, где такие реакции, как сшивание полимерных цепей или рекомбинация радикалов, способная привести к образованию сшивок, затруднены в силу жесткости кристаллической структуры. Кроме того, затруднена и диффузия мономера к активным центрам, особенно в случае нерастворимых или достаточно вязких мономеров. Нагревание же реакционной смеси с целью увеличения степени набухания полимера и уменьшения вязкости мономера может привести к разрушению кристаллов и в свою очередь к гибели активных центров до того, как пройдет прививка. Применение растворителей для «разжижения» мономера и увеличения набухания полимера-подложки также уменьшает эффективность прививки, т. е. концентрацию прививаемого мономера.

3. Свободнорадикальная прививка с использованием пероксидных группировок. В этом случае полимер облучается на воздухе с образованием пероксидов (3) или гидропероксидов (4). Облученный таким образом полимер может храниться при комнатной температуре продолжительное время до проведения прививочной полимеризации:

$$2\ \text{–A–A–A–A–} \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} 2\ \text{–A–A–}\dot{\text{A}}\text{–A–} \xrightarrow{O_2} \underset{\mathbf{3}}{\begin{array}{c}\text{–A–A–A–A–}\\ |\\ \text{O}\\ |\\ \text{O}\\ |\\ \text{–A–A–A–A–}\end{array}} \xrightarrow{\text{нагревание}} 2\ \begin{array}{c}\text{–A–A–A–A–}\\ |\\ \dot{\text{O}}\end{array} \xrightarrow{m\text{B}} 2\ \begin{array}{l}\text{–A–A–A–A–}\\ \qquad\ \ |\\ \qquad\ \text{O–B–B–B–}\end{array} \quad (36)$$

$$\text{–A–A–A–A–} \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} \text{–A–A–}\dot{\text{A}}\text{–A–} \xrightarrow[\text{отщепление H}]{O_2} \underset{\mathbf{4}}{\begin{array}{l}\text{–A–A–A–A–}\\ \qquad\ \ |\\ \qquad\ \text{O–O–H}\end{array}} \xrightarrow{\text{нагревание}} \begin{array}{c}\text{–A–A–A–A–}\\ |\\ \dot{\text{O}}\end{array} \xrightarrow{m\text{B}} \begin{array}{l}\text{–A–A–A–A–}\\ \qquad\ \ |\\ \qquad\ \text{O–B–B–}\end{array} \quad (37)$$

Действительно, оказалось, что облученные на воздухе целлюлоза [190] и полиэтилен [191] сохраняют пероксидные группы,

активные в прививочной полимеризации в течение нескольких лет. Следует отметить, что пероксидный метод приводит к образованию привитых цепей, связанных с основной цепью эфирными мостиками, а не углерод-углеродными связями, как в случае других методов прививки. В различных химических процессах эфирные группировки разрушаются легче, чем углерод-углеродные связи, и привитый полимер может оказаться непригодным в качестве носителя металлокомплексных катализаторов. Этот метод неприменим, в частности, при прививке фосфинсодержащих олефинов, поскольку в процессе полимеризации может происходить окисление фосфина, что делает его непригодным для координации большинства металлокомплексов.

4. Сшивание двух различных полимеров. Если два полимера (A_n и B_m) хорошо смешать и подвергнуть облучению, то могут образоваться сшивки между двумя различными цепями полимеров:

$$\begin{matrix} -A-A-A-A- & & -A-A-\dot{A}-A & & -A-A-A-A- \\ + & \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} & + & \longrightarrow & | \\ -B-B-B-B- & & -B-B-\dot{B}-B- & & -B-B-B-B- \end{matrix} \qquad (38)$$

На практике оба полимера обычно растворяют в одном растворителе или готовят смесь полимеров в виде пленки, упаривая общий растворитель. Таким образом, предварительной стадией этого метода является специальная подготовка полимера, который должен быть привит посредством сшивания. Кроме того, нужно подобрать общий для обоих полимеров растворитель.

2.4.2. РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

Под действием излучения реакции (34)—(38), приводящие к получению целевых продуктов, могут сопровождаться (и на самом деле сопровождаются) некоторыми побочными процессами. Наиболее общими реакциями, происходящими при одновременном облучении полимера и мономера, являются следующие:

1. Радиационная прививка ненасыщенного мономера (B) к полимерной цепи (A_n) может давать:
   а) монослой привитых молекул; в этом случае образующийся сополимер аналогичен полученному путем хи-

мической модификации:

$$-A-A-A-A- \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} -A-A-\dot{A}-A- + \dot{R}\ (\text{обычно } \dot{H})$$

$$\xrightarrow[2)\ \dot{R}]{1)\ B} -A-A-\underset{\displaystyle B}{\underset{|}{A}}-A- \xrightarrow[2)\ B]{1)\ \gamma\text{-излучение}} -\underset{\displaystyle B}{\underset{|}{A}}-A-\underset{\displaystyle B}{\underset{|}{A}}-A- \qquad (39)$$

б) длинные привитые цепи, рост которых инициирован одним радикалом основной полимерной цепи:

$$-A-A-A-A- \xrightarrow[2)\ B]{1)\ \gamma\text{-излучение}} -A-A-\underset{\displaystyle \dot{B}}{\underset{|}{A}}-A- \xrightarrow{B} -A-A-\underset{\displaystyle B-\dot{B}}{\underset{|}{A}}-A- \longrightarrow \text{и т.д.} \qquad (40)$$

2. Расщепление основной полимерной цепи, присоединение мономера с образование блок-сополимеров:

$$-A-A-A-A- \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} -A-\dot{A} + \dot{A}-A-$$

$$\xrightarrow{mB} -A-A-B-B-B-B-B-A-A- \qquad (41)$$

3. Гомополимеризация мономера:

$$B \xrightarrow{\gamma\text{-излучение}} \dot{B} + \dot{R} \xrightarrow{mB} -B-B-B-B-\dot{B}-B- \qquad (42)$$

4. Рекомбинация гомополимера B_m и основной полимерной цепи:

$$\begin{matrix} -A-A-\dot{A}-A \\ + \\ -B-B-\dot{B} \end{matrix} \longrightarrow -A-A-\underset{\displaystyle B-B-B-}{\underset{|}{A}}-A- \qquad (43)$$

5. Разветвление — прививка мономера к родственным цепям:

$$\begin{matrix} -A-A-A-A- \\ + \\ -B-B-B- \end{matrix} \xrightarrow[2)\ B]{1)\ \text{облучение}} -A-A-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \dot{B}}{\underset{|}{B}}-B-B-}{\underset{|}{A}}-A- \longrightarrow \text{и т.д.} \qquad (44)$$

6. Сшивание полимерных цепей:

$$\begin{matrix} -A-A-\dot{A}-A- \\ + \\ -A-A-A-A- \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -\dot{A}-A-A-A- \\ | \\ -A-A-A-A- \end{matrix} \qquad (45)$$

7. Деструкция полимера:

$$-A-A-A-A- \xrightarrow{\text{облучение}} -A-\dot{A} + \dot{A}-A- \xrightarrow{R^{\cdot}} -A-A-R \qquad (46)$$

Видно, что из приведенных реакций (45) и (46) зависят от природы полимера-подложки, и при определенной дозе и мощности излучения для каждого носителя образуется определенное количество сшитого и деструктированного полимера. Деструкция полимера — нежелательная реакция, способная повлиять на такой важный для закрепленных катализаторов фактор, как растворимость. Поэтому полимеры, склонные к деструкции, например политетрафторэтилен и поливинилхлорид [171], не используются в прививочных процессах. Образование блок-сополимеров, реакция (41), характерно для полимеров, склонных к деструкции и несущественно при облучении сшитых полимеров. Хотя сшивание полимеров, реакция (45), способно влиять на активность и селективность закрепленных катализаторов, с этой реакцией, как правило, не возникает серьезных проблем. Напротив, эта реакция может быть использована для того, чтобы направленно менять свойства закрепленных катализаторов. Так, сшитые полиолефины и полиамиды [173] часто используют в качестве носителей для металлокомплексных катализаторов.

Процесс гомополимеризации мономера [реакция (42)] может быть подавлен введением ингибиторов радикальной полимеризации, которые препятствуют образованию свободных радикалов в растворе, не влияя существенно на процесс образования активных центров на полимере-подложке.

Реакции (39), (40), (43) и (44) приводят к образованию привитых сополимеров, которые представляют самостоятельный интерес как носители. Вероятность протекания этих процессов зависит от множества взаимосвязанных факторов, обсуждаемых ниже.

2.4.3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАДИАЦИОННУЮ ПРИВИВКУ

Множество факторов влияет на то, осуществится или нет радиационная прививка, при каких условиях и до какой степени. В каждом конкретном случае требуется оптимизировать все параметры. О них пойдет речь в подразд. 2.4.3.1—2.4.3.9.

2.4.3.1. Реакционная способность мономеров. В принципе любые мономеры олефинового ряда могут прививаться к любым полимерам, на поверхности которых под действием γ-излучения

образуются свободные радикалы. На самом же деле легко прививаются лишь те олефиновые мономеры, которые легко гомополимеризуются под действием инициаторов радикальной полимеризации, что можно проиллюстрировать многочисленными литературными данными [173—175, 191]. Это, впрочем, не удивительно, поскольку начальная стадия этих реакций — взаимодействие олефина с радикальным центром — одинакова. Скорость прививки коррелирует со скоростью радикальной гомополимеризации [192, 193]. Было показано, что состав привитого сополимера, т. е. отношение количества мономеров в привитых цепях, прямо связан с их активностью в радикальной гомополимеризации и не зависит от природы полимера-подложки. Однако реакционная способность мономера не является фактором, который однозначно определяет возможность и условия прививки. Каждый конкретный случай требует экспериментальной проверки. Так, 4-винилпиридин [171, 172] и *п*-нитростирол [181, 182, 186] прививаются с большим радиационно-химическим выходом, а фосфинзамещенные олефины — с трудом [183, 184, 188].

2.4.3.2. Доза поглощенного излучения. При прочих равных условиях увеличение дозы излучения, поглощенного реакционной смесью, приводит к увеличению степени прививки, т. е. все больше мономера прививается к полимеру до тех пор, пока весь мономер не будет израсходован либо в процессе прививочной полимеризации, либо в процессе гомополимеризации. А это обусловливает некоторое неопределенное значение степени прививки [193а]. Следует тщательно подбирать значение дозы излучения, так чтобы свести к минимуму процессы радиационной деструкции и сшивания полимерных цепей.

2.4.3.3. Мощность дозы. Скорость образования радикальных центров, а следовательно, и скорость реакции инициирования прививочной сополимеризации на полимере определяются мощностью дозы поглощенного излучения. При прочих равных условиях увеличение мощности дозы приводит к образованию более коротких цепей привитого полимера. Рост мощности дозы способствует росту скоростей реакций передачи радикала на мономер и на растворитель, увеличивая тем самым вероятность реакции гомополимеризации. Чем меньше мощность дозы, тем ниже степень деструкции и сшивания полимерных цепей при одних и тех же значениях дозы поглощенного излучения [191]. Сложная взаимосвязь этих факторов может быть продемонстрирована путем сравнения рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что в случае γ-радиационной прививки 4-винилпиридина из бензольного раствора к полипропилену оптимальная мощность дозы составляет 350 крад/ч [172]. Меньшие мощности дозы, вероятно, дают недостаточное количество свободных радикалов, бóль-

шие — способствуют процессу гомополимеризации. γ-Радиационная прививка *п*-стирилдифенилфосфина к полипропилену характеризуется резким спадом степени прививки при увеличении мощности дозы от 100 до 400 крад/ч (рис. 2) [185].

2.4.3.4. Соотношение мономера и полимера. Увеличение соотношения мономера и полимера способствует протеканию реакций (40), (42)—(44), рассмотренных в разд. 2.4.2 и, следовательно, росту длины привитых цепей.

2.4.3.5. Природа растворителя и соотношение мономера и растворителя. Влияние природы растворителя и соотношения мономера и растворителя на процесс радиационной прививки трудно обобщить, поскольку оно связано со многими факторами. Однако в растворителях, в которых полимер-подложка совсем не набухает, выход привитых продуктов обычно очень мал. В растворителях, вызывающих сильное набухание полимера, степень прививки существенно выше, так как в этом случае обеспечиваются благоприятные условия для диффузии мономера к активным центрам полимера [194]. Есть и неожиданные исключения из этого правила. Так, мы обнаружили, что при γ-

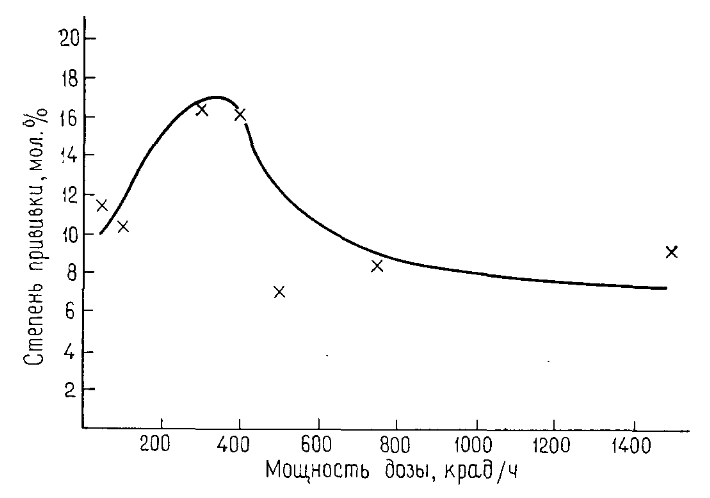


Рис. 1. Влияние мощности дозы на γ-радиационную прививку 4-винилпиридина к полипропилену. Мономер растворен в бензоле [172].

радиационной прививке *п*-стирилдифенилфосфина к полипропилену замена бензола — растворителя, в котором этот полимер хорошо набухает, — на диметилсульфоксид, в котором полимер не набухает, увеличивает степень прививки в 8 раз [185]. Этот эффект, вероятно, связан с тем, что мономер обладает бо́льшим

сродством к полимеру, чем к растворителю, и «растворяется» в прививаемой среде, вязкость которой увеличивается, поскольку растущие цепи также нерастворимы в диметилсульфоксиде.

Осуществление прививки при малых отношениях растворителя к мономеру, вообще без растворителя или в определенной смеси растворителей может привести к увеличению эффективности прививки вследствие гель-эффекта (эффекта Троммсдорфа) [195]. Условия возникновения гель-эффекта зависят от ряда трудно предсказуемых факторов, которые, однако, можно выявить экспериментальным путем. При прочих равных условиях прививка в режиме гель-эффекта может максимально увеличить радиационный выход.

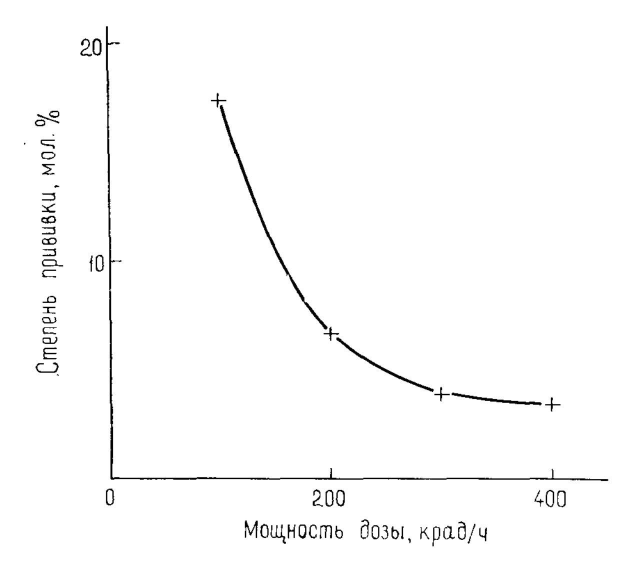


Рис. 2. Влияние мощности дозы на γ-радиационную прививку *п*-стирилдифенилфосфина к полипропилену. Мономер растворен в бензоле [185].

2.4.3.6. Ингибиторы. Добавление ингибиторов, например *пара-трет*-бутилкатехола, в реакционную смесь может подавлять гомополимеризацию мономера и, следовательно, увеличивать эффективность прививки. Характер действия ингибитора X—H представлен реакцией

$$B^{\cdot} + X{-}H \longrightarrow B{-}H + X^{\cdot} \qquad (37)$$

Ингибитор реагирует с мономерным радикалом B$^{\cdot}$, если появление последнего инициируется излучением и образует стабильные радикалы X$^{\cdot}$, предотвращая таким образом гомополи-

меризацию. Концентрация ингибитора должна быть сравнима с концентрацией радикалов мономера, образующихся в процессе прививки.

2.4.3.7. Агент передачи цепи. Длину привитых цепей можно регулировать добавлением агента передачи цепи, принцип действия которого представлен реакцией

$$\underset{\displaystyle \dot{B}}{-A-A-A-\overset{|}{A}-} + X{-}H \longrightarrow \underset{\displaystyle B{-}H}{-A-A-A-\overset{|}{A}-} + X^{\bullet} \qquad (48)$$

В общих чертах он аналогичен принципу действия ингибитора, реакция (47); разница лишь в том, что ингибитор X—H подбирается таким, чтобы образующиеся радикалы $X^{\bullet}$ были достаточно активны и могли инициировать гомополимеризацию. Следует еще раз отметить, что агенты передачи цепи должны быть растворимы в полимере, а радикалы $X^{\bullet}$, образующиеся при их содействии, должны раскрывать двойную связь олефина и инициировать процесс гомополимеризации.

2.4.3.8. Кислоты. Было показано, что неорганические кислоты (серная, азотная, хлорная) могут способствовать увеличению степени прививки некоторых мономеров, например стирола, метилметакрилата, *п*-нитростирола, к различным полимерам (целлюлозе, полиэтилену, поливинилхлориду и полипропилену) в спиртовых средах [182, 194, 196—199]. По-видимому, это связано с действием двух факторов:

1. При подкислении растворителя возрастает концентрация протонированной формы, ROH_2^+, которая может взаимодействовать со свободными электронами, возникающими при облучении полимера с образованием атомарного водорода:

$$ROH_2^+ + e^- \longrightarrow ROH + H^{\bullet} \qquad (49)$$

Атомарный водород в свою очередь может реагировать с полимерной цепью, образуя на ней дополнительные центры роста.

2. Атомарный водород может также реагировать с молекулой мономера, свободная валентность которой переносится на полимерную цепь.

В обоих случаях эффект один — появление дополнительных центров роста, которые приводят к увеличению степени прививки при неизменной дозе облучения. Следует, однако, отметить, что оба фактора способствуют также гомополимеризации мономера, и это действительно наблюдали экспериментально [196]: при добавлении минеральных кислот в реакционную смесь возрастала доля гомополимера. Увеличение степени прививки при добавлении минеральных кислот может быть также

связано с основностью некоторых мономеров, например фосфинов или аминов.

2.4.3.9. Кислород. Как уже отмечалось, при облучении полимеров в присутствии кислорода — эффективного акцептора радикалов происходит образование пероксидов и гидропероксидов в полимерной цепи. Это приводит к тому, что прививаемые цепи связываются с полимером через пероксидные или эфирные группировки, более неустойчивые, чем углерод-углеродные связи, образующиеся в анаэробных условиях. Если прививаемый мономер может окисляться под действием кислорода, как в случае фосфинов, то кислород необходимо удалять из реакционной смеси.

2.5. Системы на основе оксида кремния

Оксид кремния может связывать ионы металлов как непосредственно через поверхностные силанольные группировки, так и после предварительной функционализации носителя [200, 201]. Если присутствие остаточных силанольных группировок нежелательно, то они могут быть заблокированы взаимодействием с Me_2SiCl_2 или Me_3SiCl в толуоле с последующей отмывкой метанолом от неполностью прореагировавших кремнийорганических соединений [202, 203]. Несколько исследовательских групп используют предварительное фосфинирование для фиксации металлокомплексов. Существуют два подхода; они пред-

$$\{Si\}{-}OH + X_3SiCH_2CH_2PRR' \xrightarrow[\substack{R = R' = Ph \\ R = Ph,\ R' = \text{ментил}}]{X = EtO,\ Cl} \{Si\}{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}{-}CH_2CH_2PRR' \xrightarrow{+ML_n} \{Si\}{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}{-}CH_2CH_2PRR'ML_{n-1} \qquad (50)$$

$$(EtO)_3SiCH_2CH_2PPh_2 + ML_n \longrightarrow (EtO)_3SiCH_2CH_2PPh_2ML_{n-1} \xrightarrow{+\{Si\}{-}OH} \{Si\}{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}{-}CH_2CH_2PPh_2ML_{n-1} \qquad (51)$$

ставлены реакциями (50), (51) и различаются последовательностью введения ML_n [62, 204—215]. Преимущества первого подхода состоят в следующем. Во-первых, существует возможность широкого выбора функциональных групп, например $—CH_2CH_2CH_2PPh_2$, n-$C_6H_4PPh_2$, $—(CH_2)_3C_6H_4PPh_2$-n или 4-$(CH_2)_4C_5H_4N$. Во-вторых, благодаря жесткости фиксиру-

ющей системы, препятствующей молекулярным столкновениям закрепленных металлокомплексов, существует возможность получать на поверхности комплексы, нестабильные в растворах, например, из-за склонности к димеризации или из-за координационной ненасыщенности. В-третьих, в этом случае, как и для металлоферментов, имеется информация о микроокружении каталитического центра, поскольку для устранения полярности поверхности, которую создают непрореагировавшие после функционализации силанольные группировки, носитель подвергают силилированию. Это в свою очередь создает преимущества в смысле активности и селективности таких катализаторов.

Основным недостатком такого подхода является трудность, возникающая при точном определении природы активного центра, поскольку он формируется на носителе. Последовательность реакций (51) снимает эту проблему, так как в данном случае металлокомплекс может быть выделен и охарактеризован стандартными методами. На практике же большинство этих комплексов выделяется не в виде кристаллов, а в виде вязких жидкостей, которые к тому же должны подвергаться хроматографической очистке на дегидроксилированных сорбентах.

В литературе описано множество способов функционализации фосфинов, используемых в реакции (50) [161, 210, 216—219]. В качестве примера можно привести несколько реакций:

$$Ph_2PCH_2PPh_2 \xrightarrow[2)\ ClSiMe_3]{1)\ н\text{-}BuLi,\ ТМЭДА} Ph_2PCH(SiMe_3)PPh_2 \qquad (52)$$

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH{=}CH_2\ (\text{избыток}) + 2\,HSiCl_3 \longrightarrow Cl_3Si(CH_2)_{n+2}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HPR_2,\ u.v} Cl_3Si(CH_2)_{n+4}PR_2 \qquad (53)$$

$$(EtO)_3SiCH{=}CH_2 + Ph_2PH \xrightarrow[трет\text{-}Bu]{трет\text{-}BuOO\text{-}} (EtO)_3SiCH_2CH_2PPh_2 \qquad (54)$$

$$Br{-}C_6H_4{-}Br + \text{Аллилбромид} \xrightarrow{Mg,\ ТГФ} Br{-}C_6H_4{-}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ Ph_2PCl]{1)\ Mg,\ ТГФ} Ph_2P{-}C_6H_4{-}CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[[Rh(PPh_3)_3Cl]]{HSiCl_3} Ph_2P{-}C_6H_4{-}(CH_2)_3SiCl_3 \qquad (55)$$

$$EtOCO-CH(OH)-CH(OH)-OCOEt + CH_3CO(CH_2)_2CH{=}CH_2 \longrightarrow \text{(диоксолан: } EtOCO, EtOCO;\ CH_3,\ (CH_2)_2CH{=}CH_2)$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4} \text{(диоксолан: } HOCH_2, HOCH_2;\ CH_3,\ (CH_2)_2CH{=}CH_2) \xrightarrow[2)\ HSi(OEt)_3 + [Rh(PPh_3)_3Cl]]{1)\ TosCl} \text{(диоксолан: } TosCH_2, TosCH_2;\ CH_3,\ (CH_2)_4Si(OEt)_3)$$

$$\xrightarrow{LiPPh_2} \text{(диоксолан: } Ph_2PCH_2, Ph_2PCH_2;\ CH_3,\ (CH_2)_4Si(OEt)_3) \qquad (56)$$

Из-за сложностей, связанных с очисткой бидентатных фосфинов, содержащих группировку $—SiR_3$, предлагается [220] использовать последовательность реакций для получения бидентатных фосфинов на оксиде кремния:

$$(EtO)_2MeSi(CH_2)_3NH_2 + SiO_2 \longrightarrow \{Si\}-(CH_2)_3NH_2$$

$$\xrightarrow{\text{ангидрид 2,3-бис(дифенилфосфино)малеиновой кислоты}} \{Si\}-(CH_2)_3N\text{(малеимид с } PPh_2, PPh_2) \qquad (57)$$

В работе [221] приводится методика получения бидентатных (5) и тридентатных (6) фосфинов.

$$(EtO)_2Si\begin{cases}(CH_2)_2PPh_2\\ CH_2CH(CH_3)CH_2PPh_2\end{cases} \qquad EtOSi\{(CH_2)_3PPh_2\}_3$$

5 6

Другой подход к фосфинированию поверхности оксида кремния заключается в обработке его трихлоридом фосфора при 60—80 °C в углеводородной среде. Фосфинированный оксид кремния, несущий группировки —PCl_2, обрабатывается затем RXH, где R — алкил или арил, а X=O, S или NHR′ [222, 223]. Полидентатные фосфины, такие, как $Ph_2P(CH_2)_3PPh(CH_2)_3NH_2$, $(Ph_2PCH_2CH_2)_2P(CH_2)_3NH_2$ или $Ph_2P—NH_2$, закрепляли на поверхности оксида кремния, модифицированной гликолями [224]:

$$\{Si\}—OCH_2C(OH)_2CH_2OH + KIO_3 \longrightarrow \{Si\}—OCH_2CHO \xrightarrow{Ph_2P—NH_2} \{Si\}—OCH_2CH{=}N—PPh_2 \xrightarrow{NaBH_4} \{Si\}—OCH_2CH_2NH—PPh_2 \quad (58)$$

Оксид кремния может быть функционализирован по методу, аналогичному хлорметилированию полистирола, реакция (59) [225]. Большинство реакций, происходящих с участием хлорметилированного полистирола, осуществимо и для хлорметилированного оксида кремния. Так, его использовали для закрепления бидентатных фосфинов, реакция (60) [225].

$$Me_2ClSiCH_2Cl + SiO_2 \xrightarrow{\text{толуол}} \{Si\}—Me_2SiCH_2Cl \quad (59)$$

$$\{Si\}—Me_2CH_2Cl + NaCH(CH_2PPh_2)_2 \longrightarrow \{Si\}—Si(Me)_2—CH_2CH(CH_2PPh_2)_2 \quad (60)$$

Для функционализации оксида кремния используют также амино-, пиридильные, морфолин-, пиперидин-, пирролидин-, нитрильные-, —SH-, —C_5H_5-группы, а также основания Шиффа [201, 210, 211, 226—241]. Функционализацию осуществляли по аналогии с реакцией (50) путем взаимодействия оксида кремния с $X_3Si\sim\sim Y$, $X_2SiMe\sim\sim Y$ и $XSiMe_2\sim\sim Y$, где X=EtO или Cl, а Y — функциональная группа. Силикагель, модифицированный аминогруппами, использовали для введения ацетилацетонатных группировок, реакция (61) [242], а также для функционализации изонитрильными группировками, реакция (62) [117]:

6*

$$\{Si\}-(CH_2)_3NH_2 + CH_3COCHBrCOCH_3 \longrightarrow \{Si\}-(CH_2)_3NHCH\begin{cases} C(=O)CH_3 \\ C(=O)CH_3 \end{cases} \quad (61)$$

$$(EtO)_3Si(CH_2)_3NH_2 \xrightarrow[\text{кипячение}]{HCOOEt} (EtO)_3Si(CH_2)_3NHCHO$$

$$\downarrow PPh_3,\ CCl_4,\ NEt_3 \text{ в } CH_2Cl_2,\ 65\,^\circ C$$

$$\{Si\}-(CH_2)_3NC \xleftarrow[\text{кипячение}]{SiO_2,\ \text{толуол}/H_2O,} (EtO)_3Si(CH_2)_3NC \quad (62)$$

Принципиально отличающийся от рассмотренных носитель был получен по реакции

$$(EtO)_3SiCH_2CH_2PPh_2 + Si(OEt)_4 \xrightarrow[\text{+следовые количества концентрированной HCl}]{\text{кипячение в HOAc}} \{Si\}-CH_2CH_2PPh_2 \quad (63)$$

В этом случае функциональные группы, например третичные фосфины, встраивали в триалкоксисилан, а полученный продукт полимеризовали. Образовывался нелинейный полимер с чередующимися атомами кислорода и кремния в основной цепи [216]. Эта реакция демонстрирует условность разделения носителей на «органические» и «неорганические», поскольку в данном случае неорганический носитель получен из органических реагентов. Можно привести и другой пример носителя, для которого возникают трудности с его классификацией. Это оксид кремния, покрытый форполимером полифенилсилоксана, который после хлорметилирования или фосфинирования становится «органическим» носителем, закрепленным на «неорганической» подложке [243, 244].

2.6. Другие неорганические носители

Другие неорганические материалы, например γ-Al_2O_3, молекулярные сита (цеолиты) и стекло, также имеют гидроксильные группы на поверхности, которые можно использовать для закрепления металлокомплексов. В большинстве это все же оксиды металлов. Чапка первым модифицировал поверхность этих материалов различными функциональными группами, такими, как $-PPh_2$, $\geq SiCH_2CH_2PPh_2$, $\geq SiMe(CH_2)_3CN$, $\geq Si(CH_2)_3NMe_2$, $\geq Si(CH_2)_3CN$ и $\geq Si(CH_2)_2C_5H_4N$ [245]:

$$\text{≀—OH} + PBr_3 \longrightarrow \text{≀—OPBr}_2 \xrightarrow{PhMgBr} \text{≀—OPPh}_2 \qquad (64)$$

(≀—OH = молекулярные сита 4 Å)

$$\text{≀—OH} + CH_2{=}CHSiCl_3 \longrightarrow \text{≀—OSiCH{=}CH}_2$$

$$\xrightarrow{HPPh_2 + LiPh} \text{≀—OSi(CH}_2)_2PPh_2 \qquad (65)$$

(≀—OH = γ-Al_2O_3, SiO_2)

$$\text{≀—OH} + X\text{—}(CH_2)_n\text{—}SiY_3 \longrightarrow \text{≀—OSi(CH}_2)_nX \qquad (66)$$

[≀—OH = γ-Al_2O_3, SiO_2, стекло, $X\text{—}(CH_2)_n\text{—}SiY_3$ = $Me_2N(CH_2)_3Si(OEt)_3$, $NC(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$, $NC_5H_4(CH_2)_2SiCl_3$, $NC(CH_2)_3SiCl_3$, $NC(CH_2)_3Si(OEt)_3$]

Окисленный графит использовали для закрепления diop. Первой стадией функционализации является создание альдегидных функциональных групп на поверхности, реакция (67), а второй — собственно функционализация, реакция (9) [246].

$$Ⓖ \xrightarrow{KMnO_4} Ⓖ\text{—COOH} \xrightarrow{SOCl_2} Ⓖ\text{—COCl}$$

$$\xrightarrow{HO-C_6H_4-CHO} Ⓖ\text{—COO—}C_6H_4\text{—CHO} \qquad (67)$$

(Ⓖ = графит)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lenz R. W.*, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Interscience, New York, 1967.
2. *Sandler S. R., Karo W.*, Polymer Syntheses, Academic Press, New York, vol. 1, 1974; vol. 2, 1977; vol. 3, 1980.
3. *Odian G.*, Principles of Polymerisation, Wiley, New York, 2nd Edition, 1981. (Имеется перевод 1-го издания: *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. Пер. с англ. — М.: Мир, 1974.)
4. *Billmeyer F. W.*, Textbook of Polymer Science, 2nd Edition, Wiley, London, 1971. (Имеется перевод 1-го издания: *Бильмейер Ф.* Введение в химию и технологию полимеров. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958.)
5. *Kim T. H., Rase H. F.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **15**, 249 (1976).
6. *Heitz W.*, Adv. Poly. Sci., **23**, 1 (1977), а также цитируемая там литература.
7. *Шеррингтон Д.* — В кн.: Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. Пер. с англ./Под ред. П. Ходжа, Д. Шеррингтона. — М.: Мир, 1983.
8. *Lieto J., Milstein D., Albright R. L., Minkiewicz J. V., Gates B. C.*, ChemTech, **13**, 46 (1983).
9. *Minkiewicz J. V., Milstein D., Lieto J., Gates B. C., Albright R. L.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 9 (1982).
10. *Relles H. M., Schluenz R. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 6469 (1974).
11. *Stark G. A.* (Ed.), Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports, Academic Press, New York, pp. 197—198, 1971.
12. *Chalk A. J.*, J. Polym. Sci., **B6**, 649 (1968).

13. *Evans D. C., George M. H., Barrie J. A.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 247 (1974).
14. *Plate N., Jampolskaya M. A., Davydova S. L., Kargin V. A.*, J. Polym. Sci., **C22**, 547 (1969).
15. *Bullock A. T., Cameron G. G., Smith P. M.*, Polymer, **14**, 525 (1974).
16. *Grubbs R. H., Su S. C. H.*, J. Organometal. Chem., **122**, 151 (1976).
17. *Farrall M. J., Frechet J. M.*, J. Org. Chem., **41**, 3877 (1976).
18. *Bullock A. T., Cameron G. G., Elsom J. M.*, Polymer, **18**, 930 (1977).
19. *Braun D.*, Makromol. Chem., **30**, 85 (1959).
20. *Braun D.*, Makromol. Chem., **33**, 181 (1959).
21. *Braun D.*, Makromol. Chem., **44**, 269 (1961).
22. *Leavitt F. C., Malternas L. H.*, J. Polym. Sci., **45**, 249 (1960).
23. *Evans D. C., Phillips L., Barrie J. A., George M. H.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett., **12**, 199 (1974).
24. *Pannell J.*, Polymer, **17**, 351 (1976).
25. *Heitz W., Michels R.*, Makromol. Chem., **148**, 9 (1971).
26. *Schurig V., Bayer E.*, ChemTech, **6**, 212 (1976).
27. *Bullock A. T., Cameron G. G., Smith P. M.*, Polymer, **13**, 89 (1972).
28. *Norman R. O. C., Taylor R.*, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier, London, pp. 119—134, 1965.
29. *McKillop A., Bramley D.*, Tetrahedron Lett., **1969**, 1623.
30. *Daly F., Sherrington D. C.*, неопубликованные данные, приведенные в [7].
31. *Seymour E., Frechet J. M. J.*, Tetrahedron Lett., **1976**, 1149.
32. *Card R. J., Neckers D. C.*, Inorg. Chem., **17**, 2345 (1978).
33. *Crosby G. A., Weinshenker N. M., Uh H. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2232 (1975).
34. *Weinshenker N. M., Crosby G. A., Wong J. Y.*, J. Org. Chem., **40**, 1966 (1975).
35. *Camps F., Castells J., Ferrando M., Font J.*, Tetrahedron Lett., **1971**, 1713.
36. *Scott L. T., Rebek J., Ovsyanko L., Sims C. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 625 (1977).
37. *Pepper K. W., Paisley H. M., Young M. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 4097.
38. *Jones G. D.*, Ind. Eng. Chem., **1952**, **44**.
39. *Merrifield R. B.*, Fed. Proc., **21**, 412 (1962).
40. *Freeman S. K.*, J. Org. Chem., **26**, 212 (1960).
41. *Altares T., Whyman D. P., Allen V. R., Meyersen K.*, J. Polym. Sci., **A3**, 4131 (1965).
42. *Merrifield R. B.*, Science, **150**, 178 (1965).
43. *Green B., Garson L. R.*, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 401.
44. *Candau F., Rempp P.*, Makromol. Chem., **122**, 15 (1969).
45. *Овчинников Ю. А., Кирюшкин А. А., Кожевникова И. В.* — Ж. общ. химии, **38**, 2636 (1968).
46. *Andreatta R. H., Rink H.*, Helv. Chim. Acta, **56**, 1205 (1973).
47. *Tamborski C., Ford F. E., Lehn W. L., Moore G. J., Soloski E. J.*, J. Org. Chem., **27**, 619 (1962).
48. *Evans G. O., Pittman C. U., McMillan R., Beach R. T., Jones R.*, J. Organometal. Chem., **67**, 295 (1974).
49. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1742 (1975).
50. British Petroleum, пат. Дании 7006740 (1970).
51. *Nonaka Y., Takahashi S., Hagihara N.*, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., **31**, 23 (1974); Chem. Abs., **80**, 140678 (1974).
52. *Allum K. G., Hancock R. D., Robinson P. J.*, англ. пат. 1277736 (1972).
53. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Pitkethy R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., **87**, 189 (1975).
54. *Allum K. G., Hancock R. D., Pitkethly R. C.*, англ. пат. 1295675 (1972).
55. *Guyot A., Graillat C., Bartholin M.*, J. Mol. Catal., **3**, 39 (1977).

56. *King R. B., Hanes R. M.*, J. Org. Chem., **44**, 1092 (1979).
57. *Collman J. P., Hegedus L. S., Cooke M. P., Norton J. R., Dolcetti G., Marquardt D. N.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1789 (1972).
58. *McKinley S. V., Rakshys J. W.*, Chem. Commun., **1972**, 134.
59. *Moreto J., Albaiges J., Camps F.*, Ann. Quim., **70**, 638 (1974); Chem. Abs., **82**, 72485 (1975).
60. *Krause H. W.*, React. Kinet. Catal. Lett., **10**, 243 (1979).
61. *Krause H. W., Mix H.*, пат. ГДР 133199 (1978); Chem. Abs., **91**, 63336 (1979).
62. *Allum K. G., Hancock R. D., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, Proc. 5th Int. Congr. Catal., 477 (1972); publ. as Catalysis (Ed. J. W. Hightower), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, vol. 1, 1973.
63. *Capka M., Svoboda P., Cerny M., Hetflejs J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **38**, 1242 (1973).
64. *Capka M., Svoboda P., Kraus M., Hetflejs J.*, Chem. Ind. (London), **1972**, 650.
65. *Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 3062 (1971).
66. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci., **7**, 1047 (1973).
67. *Tatarsky D., Kohn D. H., Cais M.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **18**, 1387 (1980).
68. *Svoboda P., Vaisarova V., Capka M., Hetflejs J., Kraus M., Bazant V.*, пат. ФРГ 2260260 (1973); Chem. Abs., **79**, 78953 (1973).
68a. *Strukul G., Bonivento M., Graziani M., Cernia E., Palladino N.*, Inorg. Chim. Acta, **12**, 15 (1975).
69. *Mitchell T. O., Whitehurst D. D.*, Proc. 3rd North Amer. Conf. Catal. Soc. paper, p. 27, 1974.
70. *McKinley S. V., Rakshys J. W.*, пат. США 3708462 (1973); Chem. Abs., **78**, 85310 (1973).
71. *Brown J. M., Molinari H.*, Tetrahedron Lett., **1979**, 2933.
72. *De Munck N. A., Verbruggen M. W., Scholten J. J. F.*, J. Mol. Catal., **10**, 313 (1981).
73. *Dumont W., Poulin J. C., Dang T. P., Kagan H. B.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 8295 (1973).
74. *Dang T. P., Kagan H. B.*, франц. пат. 2199756 (1974); Chem. Abs., **82**, 22291 (1975).
75. *Poulin J. C., Dumont W., Dang T. P., Kagan H. B.*, Compt. Rend. Acad. Sci., **C277**, 41 (1973).
76. *Hayashi T., Nagashima N., Kumada M.*, Tetrahedron Lett., **1980**, **4623**.
77. *Tkatchenko I.*, Compt. Rend. Acad. Sci., **C282**, 229 (1976).
78. *Pittman C. U., Hirao A.*, J. Org. Chem., **43**, 640 (1978).
79. *Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressman T. R. E.*, J. Chem. Soc., **1963**, 218.
80. *Wheaton R. W., Harrington D. F.*, Ind. Eng. Chem., **44**, 1796 (1952).
81. *Letsinger R. L., Kornet M. J., Mahadevan V., Jerina D. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5163 (1964).
82. *Frechet J. M., Schuerch C.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 492 (1971).
83. *Frechet J. M., Hague K. E.*, Macromolecules, 8, 131 (1975).
84. *Ayres J. T., Mann C. K.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett., **3**, 505 (1965).
85. *Harrison C. R., Hodge P.*, J.C.S. Chem. Commun., **1974**, 1009.
86. *Harrison C. R., Hodge P.*, J.C.S. Parkin I, **1976**, 605.
87. *Fyles T. M., Leznoff C. C.*, Can. J. Chem., **54**, 935 (1976).
88. *Stewart J. W., Young J. D.*, Solid Phase Peptide Synthesis, W. H. Freeman, San Francisco, pp. 27—28, 1979.
89. *Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kihara K., Kakiuchi H.*, Tetrahedron Lett., **1978**, 3031.
90. *Warshawsky A., Kalir R., Deshe A., Berkovitz H., Patchornick A.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 4249 (1979).

91. *Montanari F., Tundo P.*, Tetrahedron Lett., **1979**, 5055.
92. *Montanari F., Tundo P.*, J. Org. Chem., **46**, 2125 (1981).
93. *Bhaduri S., Ghosh A., Khwaja H.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1981**, 447.
94. *Linden G. L., Farona M. F.*, J. Catal., **48**, 284 (1977).
95. *Ghosh A., Bhaduri S.*, пат. Индии 150033 (1982); Chem. Abs., **98**, 90459 (1983).
96. *Molinari H., Montanari F., Tundo P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1977**, 639.
97. *Holy N. L.*, J. Org. Chem., **43**, 4686 (1978).
98. *Holy N. L.*, in: Tsutsui M. (Ed.), Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 691, 1979.
99. *Frankel E. N., Friedrich J. P., Bessler T. R., Kwolek W. F., Holy N. L.*, J. Amer. Oil Chem. Soc., **57**, 349 (1980).
100. *King R. B., Sweet E. M.*, J. Org. Chem., **44**, 385 (1979).
101. *Mueller H.*, пат. ГДР 24439 (1962).
102. *Mejstrikova M., Rericha R., Kraus M.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **39**, 135 (1974).
103. *Drago R. S., Gaul J. H.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1979**, 746.
104. *Drago R. S., Gaul J. H., Zombeck A., Straub D. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 1033 (1980).
105. *Shambhu M. B., Theodorakis M. C., Digenis G. A.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **15**, 525 (1977).
106. *Dixit D. M., Leznoff C. C.*, Isr. J. Chem., **17**, 248 (1979).
107. *Meinders H. C., Prak N., Challa G.*, Makromol. Chem., **178**, 1019 (1977).
108. *Card R. J., Neckers D. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 7733 (1977).
109. *Kaneko M., Nemoto S., Yamada A., Kurimura Y.*, Inorg. Chim. Acta, **44**, L289 (1980).
110. *Drago R. S., Nyberg E. D., El A'mma A. G.*, Inorg. Chem., **20**, 2461 (1981).
111. *Drago R. S., Gaul J. H.*, Inorg. Chem., **18**, 2019 (1979).
112. *Hulsbergen F. B., Manassen J., Reedijk J., Welleman J. A.*, J. Mol. Catal., **3**, 47 (1977).
113. *Rebek J., Gavina F.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3453 (1975).
114. *Cochet X., Mortreux A., Petit F.*, C.r. Acad. Sci., **C288**, 105 (1975).
115. *Rollmann L. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2132 (1975).
116. *Kraus M.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **39**, 1318 (1974).
117. *Howell J. A. S., Berry M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1980**, 1039.
118. *Tao W., Hu X.*, Huaxue Shiji, **4**, 197 (1982); Chem. Abs., **98**, 54618 (1983).
119. *Frechet J. M., Farrall M. J.*, in: Labana S. S. (Ed.), The Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Academic Press, New York, p. 59, 1979.
120. *Frechet J. M., de Smet M. D., Farrall M. J.*, Polymer, **20**, 675 (1979).
121. *Crosby G. A.*, пат. США 3928293 (1975); Chem. Abs., **84**, 106499 (1976).
122. *Webber K. M., Gates B. C., Drenth W.*, J. Mol. Catal., **3**, 1 (1977).
123. *Bonds W. D., Brubaker C. H., Chandrasekaran E. S., Gibbons C., Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2128 (1975).
124. *Frommer J. E., Bergman R. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 5227 (1980).
125. *Chandrasekaran E. S., Grubbs R. H., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., **120**, 49 (1976).
126. *Chandrasekaran E. S.*, Diss. Abs., **B36**, 6143 (1976).
127. *Chandrasekaran E. S., Thompson D. A., Rudolph R. W.*, Inorg. Chem., **17**, 760 (1978).
128. *Sosinsky B. A., Kalb W. C., Grey R. A., Uski V. A., Hawthorne M. F.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 6768 (1977).
129. *Sekiya A., Stille J. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 5096 (1981).
130. *Sherrington D. C., Craig D. J., Dalgleish J., Domin G., Taylor J., Meehan G. U.*, Europ. Polym. J., **13**, 73 (1977).

131. *Manassen J.*, пат. Израиля 30505, quoted in Manassen J., Plat. Met. Rev., **15**, 152 (1971).
132. *Rabinowitz R., Marcus R., Pellon J.*, J. Polym. Sci., **A2**, 1241 (1964).
133. *Rabinowitz R., Marcus R.*, J. Org. Chem., **26**, 4157 (1961).
134. *Lieto J., Rafalko J. J., Gates B. C.*, J. Catal., **62**, 149 (1980).
135. *McKenzie W. M., Sherrington D. C.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 431 (1982).
136. *Camps F., Castells J., Font J., Velo F.*, Tetrahedron Lett., **1971**, 1715.
137. *Greig J. A., Sherrington D. C.*, Polymer, **19**, 163 (1978).
138. *Heitz W., Platt K. L.*, Makromol. Chem., **127**, 113 (1969).
139. *Arshady R., Kenner G. W., Ledwith A.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 2017 (1974).
140. *Pittman C. U., Smith L. R., Jacobson S. E.*, in: Delmon B., Jannes G. (Eds.), Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous, Elsevier, Amsterdam, p. 393, 1975.
141. *Ham G. E.*, in: High Polymers, vol. XVIII, Interscience, New York, Chapter 1, 1964.
142. *Fuoss R. M., Cathers G. I.*, J. Polym. Sci., **4**, 97 (1949).
143. *Tamikado T.*, J. Polym. Sci., **43**, 489 (1960).
144. *Allum K. G., Hancock R. D.*, англ. пат. 1287566 (1972).
145. *Achiwa K.*, Chem. Lett., **1978**, 905.
146. *Achiwa K.*, Heterocycles, **9**, 1539 (1978).
147. *Алиев В. С., Алиев С. М., Азизов А. Г., Ахмедов Б. Б., Выращиков К. В., Мамедалиев Г. А.*, Авт. свид. СССР 687083 (1979); Chem. Abs., **91**, 194375 (1979).
148. *Arai H.*, J. Catal., **51**, 135 (1978).
149. *Verdet L., Stille J. K.*, Organometallics, **1**, 380 (1982).
150. *Allen N. P., Burns R. P., Dwyer J., McAuliffe C. A.*, J. Mol. Catal., **3**, 325 (1978).
151. *Allen N. P., Dwyer J., McAuliffe C. A.*, 17th Int. Coord. Chem. Conf., Hamburg, p. 34, 1976.
152. *Abdulla K. A., Allen N. P., Badrun A. N., Burns R. P., Dwyer J., McAuliffe C. A., Toma N. D. A.*, Chem. Ind., **1976**, 273.
153. *Tkatchenko I.*, бельг. пат. 831084 (1974); Chem. Abs., **85**, 94934 (1976).
154. *Allum K. G., Hancock R. D.*, англ. пат. 1291237 (1972).
155. *Allum K. G., Hancock R. D.*, англ. пат. 1277737 (1972).
156. *Allum K. G., Hancock R. D.*, пат. Канады 903950 (1972).
157. *Kim T. H.*, Diss. Abs., **B37**, 356 (1976).
158. *Kiji J., Kadoi S., Furukawa J.*, Angew. Makromol. Chem., **46**, 163 (1975).
159. *Kiji J., Inaba M.*, Angew. Makromol. Chem., **65**, 235 (1977).
160. *Wilson M. E., Nuzzo R. D., Whitesides G. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 2269 (1978).
161. *Smith A. K.*, 12th Sheffield-Leeds Int. Symp. on Organometal., Inorg. and Catal. Chem., 1983.
162. *Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 5400 (1976).
163. *Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 264 (1978).
164. *Masuda T., Stille J. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 268 (1978).
165. *Efendiev A. A., Shakhtakhtinsky T. N., Mustafaeva L. F., Shick H. L.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **19**, 75 (1980).
166. *Allcock H. R., Lavin K. D., Tollefson N. M., Evans T. L.*, Organometallics, **2**, 267 (1968).
167. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **12**, 197 (1981).
168. *Moffat A. J.*, J. Catal., **18**, 193 (1970).
169. *Moffat A. J.*, J. Catal., **19**, 322 (1970).

170. *Drago R. S., Nyberg E. D., El A'mma A. G., Zombeck A.*, Inorg. Chem., **20**, 2461 (1981).
171. *Hartley F. R., McCaffrey D. J. A.*, in: Tsutsui M. (Ed.), Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 707, 1979.
172. *Hartley F. R., McCaffrey D. J. A., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Organometal. Chem., **206**, 347 (1981).
173. *Чарлзби А.* Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1962.
174. *Chapiro A.*, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, vol. XV of High Polymers, Interscience, New York, 1962.
175. *Баттерд Г., Трегер Д.* Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ. — Л.: Химия, 1970.
176. *Kritskaya D. A., Ponomarev A. N., Pomogailo A. D., Dyachkovskii F. S.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **68**, 23 (1980).
177. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, англ. пат. (Appl.) 8028823 (1980).
178. *Kritskaya D. A., Pomogailo A. D., Ponomarev A. N., Dyachkovskii F. S.*, J. Appl. Polym. Sci., **25**, 349 (1980).
179. *Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С.* — Высокомолекул. соедин., 1979, т. A21, с. 1107.
180. *Kiyashkina Z. S., Pomogailo A. D., Kuzaev A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii F. S.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **68**, 13 (1980).
181. *Barker H., Garnett J. L., Kenyon R. S., Levot R., Liddy M. S., Long M. A.*, Proc. 6th Int. Congr. Catal., p. 551, 1976.
182. *Barker H., Garnett J. L., Levot R., Long M. A.*, J. Macromol. Sci., **A12**, 261 (1978).
183. Unisearch, англ. пат. 1519462 (1978).
184. *Garnett J. L., Levot R. G., Long M. A.*, европ. пат. (Appl.) 32455 (1981).
185. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 2395 (1982).
186. *Garnett J. L., Kenyon R. S., Liddy M. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1974**, 735.
187. *Ang C. H., Garnett J. L., Levot R., Long M. A., Yen N. T., Nicol K. J.*, Stud. Surf. Sci. Catal., **B7**, 953 (1981).
188. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., **16**, 363 (1982).
189. *Rembaum A., Gupta A., Volk*sen, пат. США 4170685 (1979); Chem. Abs., **92**, 7379 (1980).
190. *Dilli S., Garnett J. L.*, Austral. J. Chem., **24**, 981 (1971).
191. *Wilson J. E.*, Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics, Marcel Dekker, New York, p. 482, 1974.
192. *Ballantine D. S., Glines A., Metz D. J., Behr J., Mesrobian R. B., Restaino A. J.*, J. Polym. Sci., **19**, 219 (1956).
193. *Odian G., Kruse R. L.*, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., **9**, 668 (1968).
193a. *Adams L. B., Fydelor P. J., Partridge G., West R. H.*, in: Power Sources — 4 (Ed. D. H. Collins), Oriel Press, Newcastle-Upon-Tyne, p. 141, 1973.
194. *Dilli S., Garnett J. L., Martin E. C., Phuoc P. H.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **37**, 59 (1972).
195. *Trommsdorff E., Kohle H., Lagally P.*, Makromol. Chem., **1**, 169 (1948).
196. *Garnett J. L., Yen N. T.*, Austral. J. Chem., **32**, 585 (1979).
197. *Garnett J. L., Yen N. T.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **12**, 225 (1974).
198. *Garnett J. L., Phuoc D. H., Airey P. L., Sangster D. F.*, Austral. J. Chem., **29**, 1459 (1976).
199. *Pinkerton D. M., Stacewicz R. H.*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **14**, 287 (1976).

200. *Guyot A., Bartholin M.*, Inf. Chim., **166**, 221—4 and 227—8 (1977); Chem. Abs., 87, 91256 (1977).
201. *Locke D. C.*, J. Chromatogr. Sci., **11**, 120 (1973).
202. *Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977.
203. *Bach P. H.*, Lab. Pract., **24**, 817 (1975).
204. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., 87, 203 (1975).
205. *Allum K. G., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, пат. США 3726809 (1973).
206. *Oswald A. A., Murrell L. L., Boucher L. J.*, Abstr. 167th Amer. Chem. Soc. Meeting, PETR 34 and PETR 35, 1974.
207. *Allum K. G., McKenzie S.*, пат. ФРГ 2062351 (1971); Chem. Abs., **75**, 122751 (1971).
208. *Shinoda S., Nakamura K., Saito Y.*, J. Mol. Catal., **17**, 77 (1982).
209. *Вдовин В. М., Федоров В. Е., Притула Н. А., Федорова Г. К.* — Изв. АН СССР, сер. хнм., 1981, с. 2663.
210. *Murrell L. L.*, in: Burton J. J., Garten R. L. (Eds.), Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York, Chapter 8, 1977.
211. *Brown S. C., Evans J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1978**, 1063.
212. *Pelz J., Unverferth K., Schwetlick K.*, Z. Chem., **14**, 370 (1974).
213. *Capka M.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **42**, **3410** (**1977**).
214. *De Croon M. H. J. M., Coenen J. W. E.*, J. Mol. Catal., **11**, 301 (1981).
215. *Schweltlick K., Pelz J., Unverferth K.*, Proc. 16th Int. Coord. Chem. Conf., Dublin, p. 4.4, 1974.
216. *Young F. G.*, пат. ФРГ 2330308 (1974); Chem. Abs., **80**, 121737 (1974).
217. *Moreto J. M., Albaiges J., Camps P.*, in: Delmon B., Jannes G. (Eds.), Catalysis: Homogeneous and Heterogeneous, Elsevier, Amsterdam, p. 339, 1975.
218. *Cerny M.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **42**, 3069 (1977).
219. *Kolb I., Cerny M., Hetflejs J.*, React. Kinet. Catal. Lett., **7**, 199 (1977).
220. *Neuberg M. K.*, Diss. Abs., **B39**, 5929 (1979).
221. *Semikolenov V. A., Mikhailova D., Sobczak J. W.*, React. Kinet. Catal. Lett., **10**, 105 (1979).
222. *Ахмедов В. М., Султанова Ф. Р., Курбанова Ф. Ф., Алиев В. С., Мамедов Р. Х.*, Авт. свид. СССР 810261 (1981); Chem. Abs., **94**, 181541 (1981).
223. *Дудченко В. К., Поляков З. Н., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Миньков А. И.* — Авт. свид. СССР № 468503 (1978); Chem. Abs., 88, 90283 (1978).
224. *Uriarte R. J., Meek D. W.*, Inorg. Chim. Acta, **44**, L283 (1980).
225. *Lamalle S., Mortreux H., Evrard M., Petit F., Grimblot J., Bonnelle J. P.*, J. Mol. Catal., **6**, 11 (1979).
226. *Brust O.-E., Sebestian I., Halasz I.*, J. Chromatogr., **83**, 15 (1973).
227. *Hastings C. R., Aue W. A., Larsen F. N.*, J. Chromatogr. Sci., **60**, 329 (1971).
228. *Kirkland J. J., Destefano J. J.*, J. Chromatogr. Sci., **8**, 309 (1970).
229. *Locke D. C., Schmermund J. T., Banner B.*, Anal. Chem., **44**, 90 (1972).
230. *Waddell T. G., Leyden D. E., De Bello M. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 5303 (1981).
231. *Шарф В. З., Гуровец А. С., Финн Л. П., Слинякова И. Б., Крутий В. Н., Фрейдлин Л. Х.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 104.
232. *Tanaka K., Shinoda S., Saito Y.*, Chem. Lett., **1979**, 179.
233. *Shinoda S., Saito Y.*, Inorg. Chim. Acta, **63**, 23 (1982).
234. *Catrillo T., Knözinger H., Wolf M.*, Inorg. Chim. Acta, **45**, L235 (1980).
235. *Wild F. R. W. P., Gubitosa G., Brintzinger H. H.*, J. Organometal. Chem., **148**, 73 (1978).

236. *Parr W., Novotny M.*, in: Grushka E. (Ed.), Bonded Stationary Phases in Chromatography, Ann Arbor Science, Michigan, p. 173, 1974.
237. *Marciniec B., Kornetka Z. W., Urbaniak W.*, J. Mol. Catal., **12**, 221 (1981).
238. *Shields G. D., Boucher L. J.*, J. Inorg. and Nucl. Chem., **40**, 1341 (1978).
239. *Nyberg E. D., Drago R. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 4966 (1981).
240. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 269.
241. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1294.
242. *Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К.* — Укр. хим. ж., 1980, т. 46, с. 1028.
243. *Conan J., Bartholin M., Guyot A.*, J. Mol. Catal., **1**, 375 (1976).
244. *Bartholin M., Conan J., Guyot A.*, J. Mol. Catal., **2**, 307 (1977).
245. *Capka M., Hetflejs J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., 39, 154 (1974).
246. *Kagan H. B., Yamagishi T., Motte J. C., Setton R.*, Isr. J. Chem., 17, 274 (1979).

Глава 3

ЗАКРЕПЛЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА НОСИТЕЛЯХ

В этой главе будут рассмотрены способы введения в носитель каталитически активных металлокомплексов. Первые закрепленные катализаторы представляли собой системы на основе ионообменных смол и катионных металлокомплексов, связанных с носителем электростатическими силами. В большинстве существующих закрепленных катализаторов металлокомплексы связаны с носителем ковалентными связями. Поэтому после краткого обзора катализаторов, образующихся по реакциям ионного обмена, в настоящей главе будут рассмотрены процессы координации металлокомплексов функционализированными носителями, полимеризация мономеров с функциональными группами, затем будут проанализированы реакции металлоорганических и металлокарбонильных комплексов с металлооксидными носителями. В заключение будут кратко рассмотрены нанесенные катализаторы типа Циглера — Натта, металлокомплексы, закрепленные на солях металлов, и, наконец, комплексы, образованные оксидами переходных металлов и группой основных оксидов металлов.

3.1. Катализаторы на основе ионообменных смол

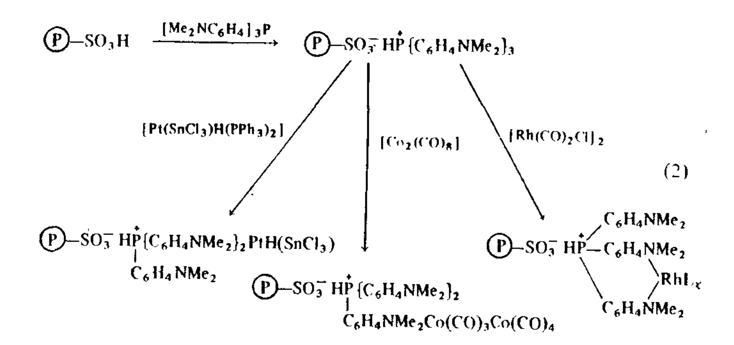
Начало исследованию закрепленных металлокомплексных катализаторов было положено Хаагом и Уайтхерстом [1—6], которые описали введение катиона $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ в сульфированный сшитый полистирол путем ионного обмена [7]. Для закрепления $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$ и $[RhCl_6]^{3-}$ использовали также функционализированные азотсодержащие аниониты [8—10]. Доля ионов, замещенных на $[PdCl_4]^{2-}$ из водного раствора $K_2[PdCl_4]$, обычно очень мала (<5%) и растет с увеличением степени сшивания и концентрации палладия(II). Обмен сильно ограничен, быстро наступает состояние псевдоравновесия, связанное с участием в процессе функциональных групп лишь поверхностных слоев шариков ионитов [10]. Комплексы $(NHEt_3)^+[Fe_3H(CO)_{11}]^-$ закрепляли на сополимере стирола с дивинилбензолом, функционализированном

$—CH_2NMe_3^+Cl^-$, а также на силикагеле, содержащем функциональные группы $—(CH_2)_3NEt_3^+Cl^-$ [11]. Вольфрамат тетраалкиламмония, закрепленный на амберлите IRA-400 по ионообменной реакции

$$Ⓟ—NR_3^+Cl^- + NaHWO_4 \longrightarrow Ⓟ—NR_3^+[HWO_4]^- + NaCl \qquad (1)$$

эффективен в процессе эпоксидирования малеиновой кислоты пероксидом водорода [12].

Макропористые иониты с сильными кислотными свойствами, модифицированные третичными аминами, использовали в качестве носителей, способных связывать комплексы кобальта, родия и платины за счет электронодонорных свойств азота [13]:



Образующиеся закрепленные комплексы связаны с носителем только связью азот — металл (данные ЯМР ^{31}P и РФЭС) и являются активными катализаторами гидроформилирования, хотя в случае родиевых комплексов в каталитическом процессе происходит частичное выщелачивание металла.

3.2. Функционализированные носители

Поскольку на практике чаще всего применяются фосфинированные носители, в этом разделе приводится множество примеров таких носителей. Будут также рассмотрены носители и с другими функциональными группами, включающими донорные атомы азота, кислорода и серы. Наиболее распространенными являются три способа введения металлокомплексов в функционализированный носитель: прямая реакция соли металла с носителем, реакция замещения лиганда фиксируемого металлокомплекса и расщепление мостиковой связи биядерных металлокомплексов.

3.2.1. ПРЯМОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛИ МЕТАЛЛА С НОСИТЕЛЕМ

Непосредственное взаимодействие галогенидов металлов с функционализированным носителем широко используется для получения закрепленных металлокомплексов [реакции (3)—(6)]. Условия реакций по существу такие же, как если бы их

$$\underset{\text{(безводный)}}{MCl_2} + 2\,Ⓟ\text{—}PPh_2 \xrightarrow[(M = Co, Ni)\,[14]]{\text{кипячение, ТГФ}} [(Ⓟ\text{—}PPh_2)_2MCl_2] \quad (3)$$

$$2\,Ⓟ\text{—}CH_2CN + PdCl_2 \xrightarrow[\text{колонку с полимером [17]}]{\text{водный раствор } PdCl_2 \text{ пропускали через}} [(Ⓟ\text{—}CH_2CN)_2PdCl_2] \quad (4)$$

$$2\,Ⓟ\text{—}PPh_2 + RuCl_3 \xrightarrow{\text{ДМА}} [(Ⓟ\text{—}PPh_2)_2RuCl_3] \quad (5)$$

$$\sim CH_2\text{—}CH(C_5H_4N{\to}O)\text{—}CH_2\text{—}CH(C_5H_4N{\to}O)\sim + MCl_2 \xrightarrow[Co,\ Ni\ [18]]{M = Cu,\ Zn,\ Hg,} \sim CH\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2\sim \text{ (пиридин-N-O)}_2MCl_2 \quad (6)$$

проводили с обычными, а не полимерными лигандами. Однако в некоторых случаях, например при взаимодействии комплексов родия(III) с полимерными аминными носителями [15], конечные продукты не удается полностью охарактеризовать. Взаимодействие $RhCl_3$ с закрепленной антраниловой кислотой приводит к образованию закрепленного комплекса родия(I) [16]. Прямой реакцией соли металла, например ацетата кобальта(II), с нанесенными порфиринами были получены и закрепленные порфириновые металлокомплексы [19, 20].

3.2.2. РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА

Замещение лиганда металлокомплекса на лиганд носителя в настоящее время является наиболее распространенным способом создания закрепленных металлокомплексных катализаторов. В качестве примеров можно привести реакции

$$[Rh(acac)(CO)_2] + (P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[8\ ч\quad [14,21-23]]{гептан,\ 20\,°C,} [((P)\!-\!PPh_2)Rh(acac)(CO)] + CO \qquad (7)$$

$$[Rh(acac)nbd] + 2\,(P)\!-\!PRR' \xrightarrow[затем\ 70\%\ HClO_4\ в\ ТГФ\ [24]]{ТГФ,\ 20\,°C,} [((P)\!-\!PRR')_2Rh(nbd)] + acacH \qquad (8)$$

$$[(PPh_3)_3RhCl] + (P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[2-4\ недели\ [25-27]]{бензол,\ 20\,°C} [((P)\!-\!PPh_2)Rh(PPh_3)_2Cl] + PPh_3 \qquad (9)$$

$$2\,(P)\!-\!PPh_2 + [(PhCN)_2MCl_2] \xrightarrow[60\ ч\ (M = Pd,\ Pt)\ [28-30]]{кипячение\ в\ ацетоне} транс\text{-}[((P)\!-\!PPh_2)_2MCl_2] + 2PhCN \qquad (10)$$

$$(P)\!-\!PPh_2 + [Pd(PPh_3)_4] \xrightarrow[17\ ч\quad [29]]{бензол,\ 25\,°C} [((P)\!-\!PPh_2)Pd(PPh_3)_3] + PPh_3 \qquad (11)$$

(12)

$$(P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[3\ ч\ [31]]{[Co_2(CO)_8]\ в\ толуоле,\ 20\,°C} [(Ph_2P\!-\!Co(CO)(OC)(CO)\!-\!PPh_2)]^+ [Co(CO)_4]^- \xrightarrow[в\ токе\ N_2,\ 27\ ч]{нагревание\ при\ 69\,°C} [Ph_2P\!-\!Co(CO)(OC)(CO)\!-\!Co(CO)(OC)(CO)\!-\!PPh_2]$$

$$(P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[УФ\text{-}излучение\ или\ нагревание\ [31]]{+[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]} [((P)\!-\!PPh_2)Ni(CO)_2(PPh_3)]$$

$$(P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[или\ h\nu\quad [31,\ 31а]]{+[Fe(CO)_5],\ нагревание} [((P)\!-\!PPh_2)Fe(CO)_4] + [(P)\!-\!PPh_2\!-\!Fe(CO)_3\!-\!PPh_2\!-\!(P)]$$

$$(P)\!-\!PPh_2 \xrightarrow[[32-32г]]{+[M(CO)_6],\ M = Cr,\ Mo,\ W} [((P)\!-\!PPh_2)M(CO)_5]$$

Однако необходимо учитывать, что конечные продукты таких взаимодействий, безусловно, идеализированы, поскольку на реакционную способность донорных групп существенное влияние оказывает полимерная природа носителя. Так, если рассматривается образование хелатов, то это не означает, что каждый атом металла способен образовывать такие комплексы. Следует отметить, что иногда оказывается возможным подавлять или способствовать процессу образования хелатных комплексов, меняя природу закрепляемого металлокомплекса. Так, взаимодействие фосфинированного полистирола с $[M(PPh_3)_2\text{-}(CO)Cl]$, где M=Rh и Ir, всегда приводит к замещению обоих

эквивалентных трифенилфосфиновых лигандов. Это было показано с помощью определения содержания трифенилфосфина в фильтратах продуктов реакции [33]. При закреплении $[Rh(cod)Cl]_2$ происходит монодентатное связывание комплекса [33]. Подобная ситуация наблюдается и при закреплении карбонилов никеля(0) на фосфинированном оксиде кремния [34]. Так, взаимодействие с $[Ni(CO)]_4$ приводит к образованию только $[(\{Si\}—(CH_2)_2PPh_2)Ni(CO)_3]$ даже при наибольших отношениях P : Ni. Дизамещенный $[\{\{Si\}—(CH_2)_2PPh_2\}_2Ni \cdot (CO)_2]$ может быть получен только через промежуточный продукт $[\{(EtO)_3Si(CH_2)_2PPh_2\}_2Ni(CO)_2]$ с последующим закреплением его на оксиде кремния [34].

Замещаемый лиганд может быть таким же, как на носителе [см. реакцию (9)], или другим. Хотя многие исследователи и используют равновесие между фосфиновыми комплексами и фосфинированным носителем, как в реакции (9), тем не менее этот метод имеет существенные недостатки. Поскольку фосфиновые лиганды обычно нелетучи, возникают сложности с удалением освобождающихся фосфинов из реакционной смеси. Внутри носителя они неизбежно конкурируют со связанными фосфиновыми лигандами и вследствие этого способствуют процессу выщелачивания металла с носителя. По этой причине ряд исследовательских групп, включая и нашу, перешел к замещению лигандов, дающих летучие продукты, которые легко отделяются от носителя, как, например, в реакции (7) [14, 21—23а]. Такие лиганды могут замещаться в результате термического или фотохимического воздействия, как в реакции (12) [31].

Изучение кинетики взаимодействия фосфинированного полистирола с некоторыми комплексами родия(I) и иридия(I) [35] показало, что механизм этой реакции может быть представлен двумя последовательными стадиями: массоперенос реагентов в полимер и следующая за ним реакция с полимером. Такой подход позволяет выявить случайные факторы, влияющие на реакционную способность, поскольку скорости этих двух последовательных реакций меняются в зависимости от природы закрепляемого металлокомплекса. Так, для серии родиевых и иридиевых комплексов, взаимодействующих с одним и тем же фосфинированным полистиролом, процентное содержание фосфиновых центров полимера, связывающих металл, увеличивается в ряду $[Rh(cod)Cl]_2$ (2,4%) < $[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$ (10,7%) < < $[Rh(PPh_3)_2(CO)Cl]$ (13,3%) < $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ (16,6%) < < $[Rh(CO)_2Cl]_2$ (99%) [35]. При взаимодействии $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ с фосфинированным полистиролом не наблюдалось замедления реакции, вызванного замещением трифенилфосфина [36]. Это указывает на то, что механизм данной реакции ассоциатив-

ный и не связан с образованием активного промежуточного продукта [$Rh(PPh_3)_2Cl$].

Распределение металлокомплексов на носителе может меняться в зависимости от условий реакции. Так, если реакция протекает очень быстро и при избытке лигандов носителя, то возможно, что концентрация закрепленных металлокомплексов будет высокой в приповерхностном слое носителя и низкой во внутренних областях [37]. Такое распределение благоприятствует высокой активности, но снижает специфичность действия закрепленного катализатора, поскольку препятствует процессам диффузии реагентов внутрь носителя. Для того чтобы обеспечить поверхностное распределение металлокомплексов, можно использовать фотохимические реакции. Однако следует иметь в виду, что во многих каталитических процессах может происходить перераспределение закрепленных металлокомплексов. Это особенно актуально для нанесенных фосфиновых комплексов.

Фосфинированные носители в принципе могут действовать как полидентатные лиганды, поскольку всегда существует достаточное число функциональных групп, расположенных относительно друг друга таким образом, что они способны образовать полидентатный комплекс. Тем не менее ряд полидентатных закрепленных комплексов был получен на носителях, модифицированных би- и полидентатными фосфинами. Так, полистирол, содержащий дифосфины, использовали для нанесения комплексов родия, железа [реакция (13)] [38—40], а также моно- и полиядерных комплексов палладия(II) [41]. Полимеры, модифицированные полидентатными азотсодержащими лигандами, также используют в качестве носителей. К ним относятся,

(13)

например, полистирол, модифицированный дипиридилом [42—45], основаниями Шиффа [46], поли-4-винилпиридином [47—55], поли-2-винилпиридином [56, 57]. Поли-4-винилпиридин, сшитый 1,4-дибромбутаном [реакция (14)], позволяет связывать металлокомплексы, например медь(II), более однородно, чем несшитый полимер, однако способность поглощать ионы металла уменьшается вследствие положительного заряда, создаваемого на носителе при таком способе сшивания [48].

$$+ Br(CH_2)_4Br \longrightarrow \quad N^+Br^- \quad (CH_2)_4 \quad N^+Br^- \qquad (14)$$

По реакциям простого замещения лигандов получали также закрепленные полиядерные металлокомплексы [58—59а]. Таким путем были получены закрепленные на фосфинированных полимерах и фосфинированном оксиде кремния кластеры $[Fe_2Pt(CO)_{10}]$ [60], $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$ [60, 61], $[RuPt_2(CO)_8]$ [61], $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ [59], $[HAuOs_3(CO)_{11}]$ [61], $[Rh_6(CO)_{16}]$ [62—64] и $[Ir_4(CO)_{12}]$ [65, 66]. Число карбонильных лигандов, замещенных на фосфиновые группировки, зависит как от природы самого металлокомплекса, так и от природы носителя. Так, на фосфинированном оксиде кремния комплекс $[Rh_6(CO)_{16}]$ может быть связан посредством одного, двух или трех фосфиновых лигандов [64], в то время как $[Ir_4(CO_{12}]$ образует лишь монодентатный комплекс с этими носителями [66]. Кластерные комплесы $[Fe_4(\mu_3\text{-}S_4)(SR)_4]^{2-}$, где R=*трет*-бутил и бензил, закрепляли на полистироле с функциональными группами $—CH_2SH$. Структура этих кластеров при закреплении сохраняется, однако остается неизвестным, какая часть исходных алкилсульфидных лигандов замещается сульфидными группами носителя [67].

Для фиксации $[Rh_4(CO)_{12}]$ и $[Rh_6(CO)_{16}]$ использовали промышленный полистирол, содержащий диметилбензиламинные группировки [68, 68а, 69]. В зависимости от конкретных условий закрепленные анионные родиевые кластеры могут участвовать в различных равновесных реакциях [68—70]. Полиакриловая кислота, альтернантные сополимеры малеиновой кислоты и винильных мономеров, а также поли-β-дикетоны взаимодействуют с рутениевыми и родиевыми фосфиновыми комплексами, образуя закрепленные карбоксилатные или β-дикетонатные комплексы [70а].

3.2.3. РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ МОСТИКОВЫХ СВЯЗЕЙ

Взаимодействие с расщеплением мостиковых связей является третьим, основным методом введения металлокомплексов в функционализированный носитель. Так, закрепление хлор-

мостиковых димеров $[Rh(CO)_2Cl]_2$ [70—73] и $[Rh(cod)Cl]_2$ [33] на носителях, модифицированных фосфиновыми и аминогруппами, приводит к образованию связанных с полимером мономерных комплексов [реакции (15) и (16)]. Однако тиольными носителями мостиковые связи не расщепляются, поскольку в этой реакции происходит депротонирование тиольной группировки и она сама занимает место мостикового атома, реакция (17) [72]. Хотя по реакции расщепления мостиковых связей

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + 2\,Ⓟ\!-\!Y \xrightarrow[(Y\,=\,NR_2\ \text{или}\ PPh_2)]{\text{кипячение, бензол, 6 ч}} 2\,цис\text{-}[(Ⓟ\!-\!Y)Rh(CO)_2Cl] \quad (15)$$

$$-(-CH_2C(Me)(OH)-)_n- + PPh_2Cl \longrightarrow -(-CH_2C(Me)(OPPh_2)-)_n-$$

$$\xrightarrow{[Rh(CO)_2Cl]_2} -(-CH_2-C(Me)(O\text{–}Ph_2P)-CH_2-C(Me)(O\text{–}PPh_2)-)_n- \text{, где } Ph_2P\text{—}Rh(Cl)(CO)\text{—}PPh_2 \quad (16)$$

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + Ⓟ\!-\!SH \longrightarrow [(OC)_2Rh(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}S\text{–}Ⓟ)Rh(CO)_2] + HCl \quad (17)$$

получали лишь нанесенные катализаторы на основе комплексов родия(I), ясно, что эта реакция имеет большие потенциальные возможности, и, вероятно, в будущем будет широко применяться для закрепления и других комплексов переходных металлов с электронной конфигурацией d^8.

3.3. Металлокомплексы, соедиенные с полимерным носителем металл-углеродной связью

Ряд нанесенных металлокомплексов получали закреплением их на полимерах, имеющих в боковой цепи циклопентадиенильные группировки. Получение таких носителей описано в подразд. 2.2.1г. Металлокомплексы могут закрепляться либо путем прямого взаимодействия с циклопентадиенилом металла, например лития, при котором обычно образуется хлорид металла, реакция (18) [74—76], либо по реакции окислительного

присоединения к нейтральному циклопентадиенильному кольцу с образованием гидридных комплексов, реакция (19) [74, 77, 78]. Маршрут реакции (18) через циклопентадиениллитий не может быть использован при закреплении трихлорида родия из-за наличия кристаллизационной воды. В этом случае закрепление следует осуществлять по реакции (19) [78а].

(18)

(19)

Реакции окислительного присоединения весьма удобны для формирования закрепленных комплексов, непосредственно связанных с основной цепью полимера. Таким путем был получен ряд закрепленных комплексов никеля(II), палладия(II) и платины(II) [79—83]:

(20)

(21)

При этом иногда в ходе реакции возможно образование активной формы металла(0), сопровождающееся восстановлением и высвобождением обоих исходных лигандов, реакция (21) [83].

Гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама в процессе закрепления реагируют непосредственно с фенильными кольцами полистирола [84]:

$$\text{(P)}\!-\!C_6H_5 + [M(CO)_6] \xrightarrow[M\,=\,Cr,\,Mo,\,W]{} \left[\text{(P)}\!-\!C_6H_5M(CO)_3\right] + 3\,CO \qquad (22)$$

Аналогичным образом получен нанесенный рутениевый катализатор. При взаимодействии [Ru(cod)(cot)] с полистиролом замещаются обе группировки: циклооктадиен-1,5-овая и циклооктатриен-1,3,5-овая [85]. Другим примером непосредственного комплексообразования с полимером может служить реакция полибутадиена-1,4 с карбонилами железа, которая приводит к образованию на полимере звеньев (η^4-диен)трикарбонилжелеза (1), [86]. Протонные растворители и повышенные

$Fe(CO)_3$, n

1

температуры благоприятствуют этой реакции, в которой происходит сопряжение двойных связей, изолированных в исходном состоянии.

По принципу образования металл-углеродной связи происходит закрепление анионных карбонилов металлов на полистироле при обработке хлорметилированного полистирола их натриевыми солями [87—89]:

$$\text{(P)}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2Cl \xrightarrow{Na[Mn(CO)_5]} [\text{(P)}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2Mn(CO)_5] + NaCl$$

$$\text{(P)}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2Cl \xrightarrow{Na[MoCp(CO)_3]} [\text{(P)}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2MoCp(CO)_3] + NaCl \qquad (23)$$

3.4. Полимеризация функциоиализироваииых моиомеров

Особый интерес представляют комплексы переходных металлов, содержащие в лигандном окружении функциональные группы с кратными связями: олефиновую, трихлорсилильную или триметилсилоксильную. Преимущества такого подхода состоят в следующем:

1. Возможно создание полимеров с известной, меняющейся в широком интервале концентрацией лигандов, поскольку концентрация металлсодержащих мономеров контролируема.
2. Благодаря наличию широкого выбора сополимеров существует возможность создания полимерных матриц с заданными свойствами, например гидрофильных или гидрофобных.
3. Можно предсказывать распределение закрепленных металлокомплексов на носителе.

Основной недостаток такого подхода в том, что комплексы переходных металлов, содержащие непредельные группировки, могут претерпевать нежелательные превращения под действием радикальных инициаторов, а также кислотных или осно́вных добавок. Это создает определенные трудности в их применении и оптимизации режима полимеризационного процесса.

Можно отметить следующие металлокомплексы, которые удалось сополимеризовать [90, 91]: винилферроцен (**2**) [92—94], (η^5-винилциклопентадиенил)трикарбонилмарганец (**3**) [95—97], (η^5-винилциклопентадиенил)нитрозилдикарбонилхром (**4**) [98], (η^5-винилциклопентадиенил)метилтрикарбонилвольфрам (**5**) [99, 100], (η^6-стирол)трикарбонилхром (**6**) [84], (η^6-бензилакрилат)трикарбонилхром (**7**) [101] и его 2-фенилэтильный аналог (**8**), [102, 103], $[M(PBu_3)_2X(\eta^1$-*п*-$C_6H_4CH{=}CH_2)]$, где $M{=}Pd$, $X{=}Cl$, Br, CN, Ph и $M{=}Pt$, $X{=}Cl$ [104, 105], а также *транс*-$[Pt(PBu_3)_2$ (бутадиин-1,4)] [106].

Fe; $Mn(CO)_3$; $Cr(CO)_2NO$; $W(CO)_3Me$; $Cr(CO)_3$

2 3 4 5 6

$CH_2OCOCH{=}CH_2$, $Cr(CO)_3$ — 7; $CH_2CH_2OCOCH{=}CH_2$, $Cr(CO)_3$ — 8

Была детально изучена кинетика гомополимеризации соединений **2**, **3** и **5**, которая оказалась весьма необычной [90—92, 100, 107]. Винильные группы мономеров **2**—**5**, проявляют повышенную электроотрицательность, что сказывается на процессе их радикальной сополимеризации.

Полимерные комплексы (η^3-аллил)трикарбонилжелеза [103, 107] были получены полимеризацией [реакция (25)] (η^4-2,4-гексадиенилакрилат)трикарбонилжелеза (**9**), синтезированного по реакции (24).

HO…+ $[Fe(CO)_5]$ $\xrightarrow{\text{нагревание}}$ [HO… $Fe(CO)_3$] $\xrightarrow{CH_2=CHCOCl}$ [… CO_2 … $Fe(CO)_3$] (24)

9

9 $\xrightarrow[\text{гомо- или сополимеризация}]{\text{АИБН}}$ [$-(-CH_2CH-)_n-$ CO_2CH_2… $Fe(CO)_3$] $\xrightarrow{HBF_4}$ [Ⓟ$-CO_2$… $Fe(CO)_3$]$^+$ BF_4^-

$\xrightarrow[-CO]{HBF_4}$ [Ⓟ$-CO_2$… $Fe(CO)_2$]$^+$ BF_4^- (25)

Трикобальтнонакарбонилстирол (**10**) сополимеризовали со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами [108].

$(CO)_3Co$ … $Co(CO)_3$, Co $(CO)_3$

10

Для нанесения на полимер металлов и их кластеров недавно стали использовать методы, основанные на конденсации паров металла. Первый пример применения этого метода представлен реакцией [109]

Cr(g) + … + PF_3 $\xrightarrow{77\ K}$ [… $Cr(PF_3)_3$] + [… $Cr(PF_3)_3$] (26)

1 : 6

Однако в случае стирола винильные группы взаимодействуют с металлом, образуя η^2-продукты, и, таким образом, препятствуют полимеризации. И напротив, пары металла часто способствуют полимеризации олефинов и ацетиленов без связывания металла. Полистирол и поли-*трет*-бутилстирол в виде 35%-ного раствора в дибутиловом эфире диэтиленгликоля взаимодейст-

вуют с пара́ми металлического хрома при 240 К, образуя бисареновые комплексы хрома через фенильные кольца [110]. Аналогичный подход был применен для внедрения Ti, V, Cr, Mo и W в полифенилсилоксаны посредством η^6-координации [110]. Однако такой подход непрост. Он требует сложной аппаратуры, и бывает трудно подобрать растворители, с одной стороны, хорошо растворяющие полимеры, а с другой — имеющие довольно низкое давление паров, что необходимо для осуществления реакции с пара́ми металлов.

Некоторые исследовательские группы занимаются синтезом комплексов переходных металлов, имеющих внешнесферные группировки $—Si(OR)_3$, $—SiCl_3$ и даже $—Ge(OMe)_3$, реакция (27) [22, 111—114а], а затем либо закрепляют их на оксиде кремния, реакция (28) [22, 111—113], либо гидролизуют их водным диоксаном в присутствии метилтрихлорсилана, что приводит к образованию нерастворимых полимерных глобул, реакции (29)—(31) [115].

$$(EtO)_3Si(CH_2)_nPPh_2 + ML_n \longrightarrow [(EtO)_3Si(CH_2)_nPPh_2ML_{n-1}] + L \qquad (27)$$

$$[(EtO)_3Si(CH_2)_nPPh_2ML_{n-1}] + \{Si\}—OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [\{Si\}—O—\overset{|}{\underset{|}{Si}}—(CH_2)_nPPh_2ML_{n-1}] \qquad (28)$$

$$[\{Cl_3Si(CH_2)_nPPh_2\}_3RhCl] + m\,CH_3SiCl_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[n = 2,\,8;\ m = 0-200]{H_2O} [\{O_{3/2}Si(CH_2)_nPPh_2\}_3RhCl.(O_{3/2}SiCH_3)_m] \qquad (29)$$

$$[\{Cl_3Si(CH_2)_2PPh_2\}_2RhCl]_2 + m\,CH_3SiCl_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[m = 0-200]{H_2O} [\{O_{3/2}Si(CH_2)_2PPh_2\}_4Rh_2Cl_2.(O_{3/2}SiCH_3)_m] \qquad (30)$$

$$[\{Cl_3Si(CH_2)_2PPh_2\}_3RhCl] + m\,Cl_3Si(CH_2)_2PPh_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[m = 0,7]{H_2O} [\{O_{3/2}Si(CH_2)_2PPh_2\}_3RhCl.(O_{3/2}Si(CH_2)_2PPh_2)_m] \qquad (31)$$

3.5. Прямая реакция между металлоорганическими соединениями и неорганическими оксидными носителями

Известно, что механизм полимеризации олефинов под действием катализаторов типа Циглера — Натта включает стадию внедрения олефина по металл-углеродной связи [116]. В ходе ранних попыток перенести этот механизм и на случай носителей в качестве катализаторов были испытаны твердые металлоорганические соединения традиционных для циглеровских процессов переходных металлов: Ti, Zr, Hf, V, Nb и Cr. Число

активных центров на таких носителях мало, отсюда их низкая активность. Высокоактивные катализаторы удалось получить нанесением этих металлоорганических соединений на оксид кремния, оксид алюминия и алюмосиликаты [117—140]. Органическими лигандами были аллил (Zr, Hf, Cr, Ni), бензил (Ti, Zr, Hf), неопентил (Ti, Zr), циклопентадиенил (Cr) и арен (Cr). Реакция между носителем и металлоорганическим соединением основана на высокой чувствительности последнего к влаге, что позволяет осуществлять закрепление металлокомплексов путем взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами носителей:

$$\text{Носитель—OH} + MR_n \longrightarrow \text{Носитель—O—}MR_{n-1} + RH \qquad (32)$$

Важным фактором является природа носителя. Так, высокоактивные катализаторы полимеризации этилена были получены закреплением бензильных комплексов титана и циркония на оксиде алюминия [117, 120, 141], тетракис-η^3-аллильного комплекса циркония на оксидах кремния и алюминия [142]. В то же время $[Cr(\eta^3\text{-}C_3H_5)_3]$ и $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ более активны при закреплении на оксиде кремния [118, 119, 143]. Большое значение имеют также условия предварительной обработки носителя перед введением металлоорганического соединения, поскольку концентрация и преобладающий тип поверхностных гидроксильных групп влияют на реакцию закрепления [120, 121, 144, 145]. Прокаливанием оксида кремния при 200 °С в течение 3 ч удаляется вся поверхностная влага. Дальнейший прогрев приводит к последовательному удалению все большего числа гидроксильных групп. При 1200 °С удаляются все поверхностные гидроксильные группы. Далеко не все гидроксильные группы оксида могут реагировать с алкилом переходного металла, но число функциональных групп, способных принять участие в реакции, можно легко определить по выделению метана при взаимодействии носителя с толуольными растворами метилиодида магния [120] или метиллития [146]:

$$\text{}\!\!\rbrace\text{—OH} + \text{MeM} \xrightarrow[\text{M = Mg или Li}]{} \text{}\!\!\rbrace\text{—OM} + CH_4 \qquad (33)$$

Так как лишь небольшая доля закрепленных атомов металла образует активные центры, то, вероятно, более важным фактором является природа поверхностных иммобилизованных металлоцентров, а не их число. В соответствии с этим для каждого конкретного металла и лигандного окружения существует оптимальная (в смысле достижения максимальной полимеризационной активности) температура предварительной дегидратации носителя (табл. 1).

Таблица 1. Температура дегидратации оксидных носителей, необходимая для достижения максимальной активности в процессе полимеризации этилена закрепленными на этих носителях металлоорганическими катализаторами [138]

Носитель	Металлокомплекс	Оптимальная температура дегидратации, °C
SiO_2	$[Cr(C_3H_5)_3]$	400
SiO_2	$[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	670
SiO_2	$[Zr(C_3H_5)_4]$	25
SiO_2	$[Zr(C_3H_5)_3X]$ (X=Cl, Br, I)	750
Al_2O_3	$[Zr(C_3H_5)_4]$	400
Al_2O_3	$[Ti(CH_2Ph)_4]$	600

Нанесение на аморфный оксид кремния с большой удельной поверхностью хромоцена из углеводородных растворителей приводит к образованию высокоэффективного катализатора полимеризации олефинов по реакции [119, 122, 147—150]

$$\{Si\}-Si-OH + Cr(C_5H_5)_2 \longrightarrow \{Si\}-Si-O-Cr-C_5H_5 + C_5H_6 \qquad (34)$$

В то же время сам хромоцен в этой реакции неактивен. В процессе закрепления цвет носителя изменяется от белого до антрацитово-черного, а углеводородный растворитель из виннокрасного становится бесцветным. Оксид кремния в готовом катализаторе выполняет две функции: фиксирует хром и стабилизирует его в координационно-ненасыщенном состоянии. Фиксация препятствует взаимным контактам и таким образом сохраняет координационную ненасыщенность закрепленных металлокомплексов. Подтверждением важности изолированного распределения металлокомплексов для получения высокоэффективных катализаторов могут служить высокие значения температур дегидратации носителей на основе оксида кремния, представленные в табл. 1.

Металлоорганическое соединение, например $[Zr(C_3H_5)_4]$, может связываться за счет одной или двух поверхностных функциональных групп [120, 123, 141]:

$$\begin{matrix}-Si-OH \\ | \\ O \\ | \\ -Si-OH\end{matrix} + [Zr(C_3H_5)_4] \longrightarrow \begin{matrix}-Si-OZr(C_3H_5)_3 \\ | \\ O \\ | \\ -Si-OH\end{matrix} + C_3H_6 \quad (35)$$

$$\begin{matrix}-Si-OH \\ | \\ O \\ | \\ -Si-OH\end{matrix} + [Zr(C_3H_5)_4] \longrightarrow \begin{matrix}-Si-O \\ O \quad Zr(C_3H_5)_2 \\ -Si-O\end{matrix} + 2\,C_3H_6 \quad (36)$$

Трехцентровое связывание маловероятно из-за низкой поверхностной плотности гидроксильных групп. Как показали измерения количества выделяющегося пропилена, оксид кремния, обезвоженный при 200 °C, связывает металлокомплекс преимущественно посредством двух соседних групп OH [реакция (35)]. Одноцентровое связывание [реакция (34)] становится преобладающим на оксидах металлов, активированных при более высоких температурах [120, 151]. Активными могут быть как исходные закрепленные металлоорганические комплексные катализаторы, так и их окисленные и восстановленные формы. Восстановление осуществляется, как правило, водородом по реакции (37) с образованием закрепленных ионов металла определенной валентности, а иногда и гидридных комплексов [152]. Окисление обычно осуществляется кислородом по реакции (38). Восстановленные комплексы активны в реакции гидрогенолиза [153, 154], в том числе и в синтезе аммиака

$$\ni\!-OMR_n + n/2\,H_2 \longrightarrow \ni\!-OM + n\,RH \quad (37)$$

$$\ni\!-OMR_n + O_2 \longrightarrow \ni\!-OMO_n + \text{Окисленные продукты R} \quad (38)$$

[155]. Окисленный молибденовый катализатор способен дегидрировать циклогексен, образуя бензол, и окислять моноксид углерода до диоксида [156].

Закрепленные на оксидах металлов родиевые комплексы были получены на основе исходных гидридных комплексов родия(I) [157, 158], реакция (39), и аллильных комплексов родия (III) (схема 1). Значительное взаимодействие между трифенил-

$$Al_2O_3 + [RhH(CO)(PPh_3)_3] \longrightarrow [\ni\!-O-Rh(CO)(PPh_3)_3] + H_2 \quad (39)$$

фосфиновыми лигандами и поверхностными оксидными ионами в случае комплекса $Rh(CO)(PPh_3)_3$, закрепленного на Al_2O_3, способствует диссоциации трифенилфосфина и, следовательно,

предопределяет активность этих комплексов в реакции гидроформилирования [158]. Все родиевые комплексы, представленные на схеме 1, кроме **18**, являются активными катализаторами гидрирования олефинов.

SiO_2 + [Rh(аллил)$_3$] —($-C_3H_6$)→ [Si]—O—Rh(аллил)$_2$ (**11**)

11 —($+H_2$, $-C_3H_6$)→ **12**

[Si]—O—Rh(аллил)(алкил) (**13**) ⇄(+олефин / $+H_2$) [Si]—O—Rh(аллил)H (**12**) —(PMe_3)→ [Si]—O—Rh(аллил)(H)(PMe_3)$_2$ (**14**)

12 —(HCl)→ **15**

[Si]—O—RhH_2 (**16**) —(+ циклогексен + H_2; − хлорциклогексан)→ [Si]—O—Rh(Cl)H (**15**) —(PMe_3)→ [Si]—O—Rh(H)(Cl)(PMe_3)$_2$ (**17**)

15 ⇄(HCl / H_2) **16**

[Si]—O—Rh(H)(алкил) (**19**) ⇄(+олефин) [Si]—O—RhH_2 (**16**) —(PMe_3)→ [Si]—O—RhH_2(PMe_3)$_3$ (**18**)

Схема 1

Иногда удается сформировать металлоорганический комплекс непосредственно на носителе. Соконденсацией атомов никеля и арена на Al_2O_3 при —196 °С был получен комплекс никеля, активный в реакции гидрирования [162]. Аналогичный подход был использован при одновременной обработке поверхности γ-Al_2O_3 тетракарбонилникелем и аллилхлоридом [163].

3.6. Нанесение карбонилов металлов на неорганические носители

Нанесение карбонилов металлов может осуществляться путем пропитки неорганических носителей [164—168]. Этот метод требует тщательного вакуумирования носителя для того, чтобы обеспечить проникновение раствора в поры. После перемешивания суспензии оксида в пропитывающем растворе его избыток удаляется и импрегнированный носитель высушивается в инертной атмосфере. Полученный по такой методике продукт часто дополнительно активируют, иногда простым нагреванием. Важным фактором в процессе импрегнирования являются условия предварительной обработки носителя, время контакта, температура и pH пропитывающего раствора. Другой подход, применяемый в случае летучих карбонилов, заключается в их сублимации на поверхность носителя в токе инертного газа [169]. Тщательное одновременное измельчение оксида и карбонила металла в инертной атмосфере также используется для получения закрепленных комплексов, хотя в этом случае тепло, выделяющееся при измельчении, способно привести к частичному разложению наносимого карбонила [170]. Если измельчение проводить на воздухе [171, 172], то может произойти частичное окисление карбонильного комплекса [169].

После первичной физической адсорбции карбонилы металлов взаимодействуют с поверхностными центрами по реакции

$$[Mo(CO)_6] + \wr\!-O \longrightarrow [Mo(O-\wr)(CO)_5] + CO \qquad (40)$$

Этот процесс может быть ускорен нагреванием в вакууме, или в атмосфере инертного газа, или даже в кислороде; при этом образуются окисленные субкарбонильные продукты. Те в свою очередь могут реагировать далее с поверхностными гидроксильными группами, выделяя и моноксид углерода и водород, как в реакции [169]

$$\wr\!-Mo(CO)_3 + 2\ \wr\!-OH \longrightarrow [(\wr\!-O)_2Mo^{II}] + H_2 + 3\,CO \qquad (41)$$

Конечный продукт обладает высокой активностью, но не является как таковым нанесенным карбонилом металла, скорее это хорошо диспергированный металлический катализатор. Импрегнирование неорганических носителей карбонилами металлов широко используется для создания подобных катализаторов.

Весьма важным методом, позволяющим контролировать эволюцию химических взаимодействий между поверхностью

оксидов и физически адсорбированными карбонилами металлов, является метод, основанный на программируемом нагревании образца с хроматографическим контролем продуктов газовыделения [173—181]. Суть метода состоит в следующем. Инертный газ, например гелий, или активный газ, например водород, пропускают над поверхностью оксида с импрегнированным карбонилом металла. При этом носитель прогревается в заданном температурном режиме. Выделяющийся газ собирается и анализируется на газовом хроматографе. Метод позволяет легко анализировать состав газа в ходе реакции. С его помощью можно получить информацию о тех температурных интервалах, в которых карбонилы металлов начинают распадаться и связываться с носителем, о наличии субкарбонилов (при этом наблюдается выделение лишь моноксида углерода), а также о температуре, при которой происходит окисление катализатора, и степени окисления (в этом случае наблюдается выделение водорода и иногда углеводородов). Результаты, полученные этим методом [180], опровергли данные ИК-спектроскопии, на основе которых утверждалось, что адсорбированные на оксидных носителях карбонилы металлов при нагревании распадаются с образованием свободного металла [182—187].

Природа продукта взаимодействия карбонила металла с оксидным носителем определяется природой носителя. Так, при нагревании $[Cr(CO)_6]$, нанесенного на Al_2O_3, сначала выделяется одна молекула моноксида углерода. Повышение температуры приводит к освобождению еще одной молекулы CO, кроме того, наблюдается выделение водорода [188]. Напротив, $[Cr(CO)_6]$, нанесенный на оксид кремния, быстро теряет один за другим все шесть карбонильных лигандов в узком температурном интервале [176, 177]. Этот процесс сопровождается окислением хрома и, следовательно, выделением водорода. Однако обе системы активны в гидрировании олефинов [176, 189, 190].

Степень декарбонилирования при нагревании $[Mo(CO)_6]$, нанесенного на оксиды металлов, зависит от основности гидроксильных групп носителя [191]. Наиболее активно распад происходит на оксиде кремния, который неспособен стабилизировать субкарбонильные формы. И наоборот, при нагревании $[Mo(CO)_6]$, адсорбированного на γ-Al_2O_3, наблюдается десорбция большинства карбонильных комплексов, оставшиеся же образуют множество субкарбонильных форм

$$[(Al\}\text{-}O)(CO)_2Mo(\mu\text{-}CO\rightarrow Al\text{-})_2Mo(CO)_2(O\text{-}\{Al)]$$

в которых мостиковые карбонильные лиганды координируются льюисовыми кислотными центрами носителя [187, 192, 193].

Взаимодействие $[W(CO)_6]$ с оксидами характеризуется теми же особенностями, что и реакция с карбонилами молибдена [194]. Нагревание $[W(CO)_6]$, закрепленного на оксиде кремния, при температурах ниже 200 °С дает хорошо диспергированные на носителе субкарбонилы $W(CO)_3$ [174]. Соединение $[W(CO)_5L]$, где $L = P(OPh)_3$, PPh_3 и PBu_3-*н*, взаимодействует с γ-Al_2O_3, образуя эффективный катализатор метатезиса олефинов. Координация $W{-}C{=}O{\rightarrow}Al{<}$ уменьшает электронную плотность на вольфраме, лиганд освобождается и на поверхности носителя образуются координационно-ненасыщенные центры $W(CO)_5$ [182]. Нанесение карбонилов вольфрама на оксид кремния с использованием интермедиатных атомов олова или германия [реакция (42)] дает эффективные катализаторы изомеризации олефинов, в то время как прямое закрепление карбонилов вольфрама на оксидах кремния и алюминия приводит, как уже отмечалось, к образованию катализаторов, активных в процессе метатезиса олефинов [195].

$$\mathrm{Si}{<}(OH)_2 + ECl_4 \xrightarrow{E = Sn, Ge} \begin{cases} \xrightarrow{-2HCl} \mathrm{Si}{<}(O)_2{>}ECl_2 \xrightarrow[\text{ТГФ, 60°C, 5 дней}]{+Na[W(Cp)(CO)_3]} \mathrm{Si}{<}(O)_2{>}E\{W(Cp)(CO)_3\}_2 \\ \xrightarrow{-HCl} \mathrm{Si}{-}OECl_3 \xrightarrow[\text{ТГФ, 60°C, 5 дней}]{+Na[W(Cp)(CO)_3]} \mathrm{Si}{-}OE\{W(Cp)(CO)_3\}_3 \end{cases} \quad (42)$$

Нанесенные комплексы $—Co(CO)_4$ образуются на оксидах кремния и алюминия при последовательной обработке носителей $(EtO)_3SiH$, Me_2ClSiH или Cl_3SiH с целью введения группировок $—SiH$ и последующей их реакции с $[Co_2(CO)_8]$ [196]. Для выявления потери карбонильных лигандов изучена фотохимия продуктов реакции. Продуктами взаимодействия $[Co_3 \cdot (CO)_9CCH_3]$ с Al_2O_3, SiO_2 и цеолитами NaY являются муравьиная кислота и нанесенные карбонилы кобальта, состав которых зависит как от природы носителя, так и от условий его предварительной обработки [197].

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям карбонильных кластеров переходных металлов — потенциальным катализаторам, занимающим промежуточную область между гомогенными и гетерогенными катализаторами [198—203]. В действительности же полиметаллические нанесенные системы часто проявляют совершенно необычные каталитические свойства. В связи с этим были приложены значительные усилия для закрепления кластеров на неорганических

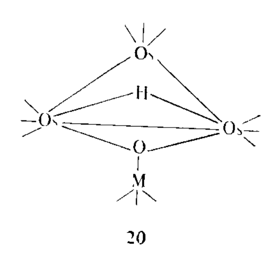
носителях. Термогравиметрическое исследование распада $[Fe(CO)_5]$, $[Fe_2(CO)_9]$ и $[Fe_3(CO)_{12}]$ на Al_2O_3 показало, что полиядерность исходного карбонильного кластера оказывает влияние на химические свойства нанесенного кластерного комплекса [178, 204]. Вместе с тем из данных ИК-спектроскопии для закрепленных на MgO и Al_2O_3 карбонильных комплексов $[Fe(CO)_5]$ и $[Fe_3(CO)_{12}]$ следует, что в обоих случаях образуется анионный гидридный кластер $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, но этот процесс протекает медленнее для $[Fe(CO)_5]$ [205]. Как известно, $[Fe_2(CO)_9]$ подвержен диспропорционированию с образованием моно- и триядерных кластеров [178]. При добавлении HCl к нанесенному анионному гидридному кластеру $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ наблюдали регенерацию $[Fe_3(CO)_{12}]$ [205]. Нагревание до 60 °C карбонилов $[Fe(CO)_5]$, $[Fe_2(CO)_9]$ и $[Fe_3(CO)_{12}]$, адсорбированных на цеолитах NaY и HY, приводит к образованию комплекса $[H_2Fe_3(CO)_{11}]$, соединенного водородными связями с остовом в ячейке цеолита [185, 206]. Гидридные кластеры на цеолите HY распадаются при 200 °C с выделением моноксида углерода, при этом железо окисляется до двухвалентного. Продукт, нанесенный на NaY, также выделяет моноксид, но окислительное состояние железа не изменяется. Облучение $[Fe(CO)_5]$, адсорбированного на SiO_2, приводит к образованию в основном $[Fe_3(CO)_{12}]$, тогда как при облучении его в газовой и жидкой фазах или в растворе образуется преимущественно $[Fe_2(CO)_9]$ [207].

Карбонильные кластеры рутения и осмия подробно описаны в обзоре [208]. Закрепленные на оксиде кремния кластеры $[Ru_3(CO)_{12}]$ каталитически активны в процессах гидрирования и изомеризации олефинов [209], гидрогенолиза, превращения этилбензола в толуол и метан в условиях, когда ксилолы не реагируют, что позволяет выделить этилбензол из смеси ксилолов [210]. Исходные продукты — субкарбонильные формы — образуют затем комплексы состава $[(\mathrm{Si}\equiv\text{-}\mathrm{O})_x\mathrm{Ru_3H}_y(\mathrm{CO})_5]$ [209, 211].

При нагревании до 200 °C кластера $[Ru_3(CO)_{12}]$, адсорбированного на цеолите HY, образуются стабильные субкарбонилы $Ru_3(CO)_9$; полное декарбонилирование достигается при 500 °C [186]. Устойчивость кластерной структуры при декарбонилировании $[Ru_3(CO)_{12}]$, адсорбированного на оксидах, в значительной мере определяется самим носителем [212].

Кластеры $[Os_3(CO)_{12}]$, $[Os_6(CO)_{18}]$ и $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ при комнатной температуре слабо сорбируются оксидом кремния, диоксидом титана, оксидами цинка, магния, алюминия и цеолитами HX [175, 213—220]. Степень декарбонилирования при нагревании в значительной мере определяется условиями пред-

варительной обработки носителя, а также степенью его пропитки. Если носители недостаточно хорошо высушены, то вместе с основными кластерами, связанными с оксидами (**20**), образуются и углеводороды [181, 214—218]. Метан — основная составная часть выделяющихся углеводородов, хотя кроме этого



20

образуется немного этилена и этана, а также следовые количества высших углеводородов, в составе которых нет C_3 [181]. Осмиевые комплексы активны в гидрировании олефинов [221] и в реакции Фишера — Тропша с высокой селективностью по метану [215, 222]. Соединение **20** катализирует реакцию конверсии водяного газа при 140 °С, давлении СО около 1 атм и в избытке воды. В конце реакции, по-видимому, остаются карбонилы состава $[(\gt M—O)_2Os(CO)_3]_n$ [217]. При нагревании в вакууме кластеры **20** распадаются, и образуются две взаимопревращающиеся в процессе карбонилирование — декарбонилирование формы: $[(\gt M—O)_2Os(CO)_3]_2$ и $[(\gt M—O)_2Os(CO)_2]_n$ [214, 216, 218, 219]. Основными продуктами программируемого термораспада нанесенных на хорошо дегидроксилированную поверхность в большом избытке комплексов $[Os_3(CO)_{12}]$ и $[Os_6(CO)_{18}]$ являются диоксид углерода и $[Os_n(CO)_{xn}C_{yn}]$. Наиболее вероятное значение n равно 12; $2{,}0 \leqslant x \leqslant 3{,}0$ и $0 \leqslant y \leqslant 0{,}4$. Наблюдалось также выделение небольшого количества углеводородов C_2 [220].

Комплекс $[\{Co(CO)_3\}\mu_3\text{-}CCH_3]$ обратимо адсорбируется на оксидах металлов с потерей одной карбонильной группы. При нагревании он распадается на Co^{2+} и $[Co(CO)_4]^-$. Эффективность распада зависит от природы носителя и уменьшается в ряду $\gamma\text{-}Al_2O_3 >$ цеолит $NaY \gg SiO_2$ [223]. Закрепленный на оксиде цинка $[Co_4(CO)_{12}]$ является катализатором гидроформилирования олефинов. Несмотря на то что активность этого катализатора ниже, чем у системы на основе $[RhCo_3(CO)_{12}]$, $[Rh_2Co_2(CO)_{12}]$, $[Rh_4(CO)_{12}]$ и $[Rh_6(CO)_{16}]$, выход *н*-альдегидов

на нем выше, чем для перечисленных родиевых соединений [224, 225]. Данные ИК-спектроскопии показали, что при адсорбции $[Rh_2Co_2(CO)_{12}]$ на γ-Al_2O_3 вначале происходит потеря мостиковых карбонилов, а затем при температуре выше 27 °С или при хранении на воздухе при комнатной температуре и остальных карбонильных лигандов [226].

При комнатной температуре состав кластерного комплекса $[Rh_6(CO)_{16}]$, адсорбированного на SiO_2, γ-Al_2O_3 и цеолитах, не изменяется [227—229]. При нагревании происходит декарбонилирование кластера, но он остается шестиядерным. Под воздействием кислорода или воздуха выделяется также диоксид углерода, но полиядерность в основном сохраняется [227, 229—231]. При адсорбции на γ-Al_2O_3 образуются кластеры $[Rh_6(CO)_{16-n}(O_2)_n]$ [227], а иа оксиде кремния — кластеры $[Rh_6(CO)_{16-n}H_{2n}]$ [183], хотя последнее утверждение неоднозначно [180]. Полное декарбонилирование кластеров, закрепленных на Al_2O_3, под действием кислорода может быть достигнуто и при комнатной температуре в присутствии достаточного количества адсорбированной влаги. Полное рекарбонилирование достигается выдерживанием образца в атмосфере CO [230]. Если на поверхности носителя адсорбировано достаточное количество влаги, то поверхностные гидроксильные группы легко окисляют карбонилы родия(0) до карбонилов родия(I) [21, реакция (43)]. Они в свою очередь регенерируются в кластерные комплексы $[Rh_6(CO)_{16}]$ [231] в избытке влаги под дей-

$[Rh_6(CO)_{16}]/\gamma$-Al_2O_3 + 6 Al—OH ⟶ 3 [(OC)(CO)Rh(μ-O)₂...] — структура **21**: $[(OC)_2Rh(\mu\text{-}O)_2Rh(CO)_2]$, атомы O связаны с поверхностью Al — + 4 CO + 3 H_2 (43)

21

ствием моноксида углерода. В отсутствие CO соединение **21** легко восстанавливается водородом или под действием влаги с образованием металлического родия. Этот процесс сопровождается внутримолекулярной перестройкой, при которой карбонильный лиганд образует две мостиковые связи с металлом, реакция (44) [231]. Восстановленные формы под действием больших количеств моноксида углерода и воды образуют кластеры $[Rh(CO)_{12}]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$, а при низкой концентрации влаги — более крупные системы полимерного типа [232].

$$n\left[\begin{matrix}OC & & CO & OC & & CO\\ & Rh & & & Rh & \\ O & & & O & & O\\ & & & Al & & \end{matrix}\right] + n/2\,H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left(\begin{matrix} & & O & & \\ & & \| & & \\ OC & & C & & CO\\ | & & & & | \\ Rh & & — & & Rh\end{matrix}\right)_n + n \begin{matrix}HO & OH & OH\\ & Al & \end{matrix} \qquad (44)$$

Адсорбированный на γ-Al_2O_3 кластерный комплекс $[Rh_6(CO)_{16}]$ при нагревании в вакууме выше 250 °С теряет способность обратимо выделять и связывать СО [230]. Не удивительной с точки зрения описанных химических превращений является каталитическая активность кластеров $[Rh_6(CO)_{16}]$ в реакции конверсии водяного газа.

На высокую поверхностную лабильность родийкарбонильных фрагментов указывает тот факт, что после декарбонилирования закрепленных на Al_2O_3 комплексов $[Rh_4(CO)_{12}]$ или $[Rh(CO)_2Cl]_2$ и последующей обработки полученных продуктов моноксидом углерода в обоих случаях образуются кластеры $[Rh_6(CO)_{16}]$ [227]. Аналогичные превращения претерпевают при комнатной температуре закрепленные на SiO_2 и η-Al_2O_3 карбонилы $[Rh_4(CO)_{12}]$ [232]:

$$3[Rh_4(CO)_{12}] \longrightarrow 2[Rh_6(CO)_{16}] + 4CO \qquad (45)$$

Эта реакция замедляется при добавлении в систему моноксида углерода. При 80 °С и в отсутствие воды системы $Rh_4(CO)_{12}/SiO_2$ и $Rh_6(CO)_{16}/SiO_2$, как уже отмечалось выше, могут окисляться до $Rh^{I}(CO)_2$ [231—233].

Закрепленные на носителях ZrO_2 и TiO_2—SiO_2 анионные родиевые карбонильные кластеры, содержащие от 4 до 13 атомов родия ($[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$, $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$, $[Rh_{13}(CO)_{23}H_3]^{2-}$ и $[Rh_{13}(CO)_{23}H_2]^{3-}$), являются высокодисперсными родиевыми катализаторами. Они проявляют высокую активность в реакции Фишера — Тропша, т. е. в превращении моноксида углерода и водорода в этанол [234]. Сильное взаимодействие между карбонильными кластерными анионами и поверхностными гидроксильными группами приводит к образованию закрепленных гидридных карбонильных кластеров, например $[Rh_6(CO)_{15}H]^-$. Диоксиды циркония и титана препятствуют агрегации родия.

Несмотря на то что большинство нанесенных карбонильных катализаторов было синтезировано с помощью уже сформированных карбонилов металлов, такой подход не единственный. Трихлорид родия, адсорбированный на оксиде кремния, взаи-

модействует с моноксидом углерода при 100 °С, образуя поверхностные дикарбонилы родия(I). На MgO наблюдали образование как моно-, так и дикарбонилов родия(I) [235].

Нагревание при 350 °С в течение 5 ч адсорбированного на оксиде алюминия $[Ir_4(CO)_{12}]$ приводит к полному декарбонилированию кластера и образованию кристаллитов иридия размерами <10Å [184, 226, 236]. Декарбонилирование кластера, закрепленного на SiO_2, сопровождается выделением углеводородов [175, 213]. Это различие частично обусловлено образованием окисленных форм иридия, закрепленного на Al_2O_3, в противоположность образованию лишь металлической фазы на SiO_2 [237]. Катализаторы на основе закрепленного $[Ir_4(CO)_{12}]$ используются в гидрогенолизе парафинов [238]. Путем восстановления нанесенных комплексов $K[Ir(CO)_4]$ получены катализаторы реакции Фишера—Тропша [240, 241].

Комплекс $[Ni(CO)_4]$, физически адсорбированный на гидроксилированном Al_2O_3, при вакуумировании распадается с выделением моноксида углерода и образует маленькие карбонилированные металлические кластеры [241], которые, по-видимому, связаны с поверхностью непосредственно через атомы никеля [242, 243]. При нагревании $[Ni(CO)_4]$, адсорбированного на обезвоженном оксиде алюминия, не наблюдалось выделение водорода, что свидетельствует об отсутствии процессов окисления никеля [183, 243]. Адсорбция и химическое взаимодействие $[Ni(CO)_4]$ с оксидом кремния затруднены [241], в то же время этот карбонил никеля превосходно взаимодействует с цеолитами типа X и Y [244—247] — адсорбируется как на кислых электроноакцепторных центрах цеолитов HY, так и на электронодонорных кислородно-анионных центрах цеолитов NaY [242]. Кластеры $[Ni_2(Cp)_2(CO)_2]$ и $[Ni_3(Cp)_3\cdot(CO)_2]$, адсорбированные на силикагеле и пористом стекле (викор), являются активными катализаторами гидрирования и гидроформилирования олефинов [248]. Нагревание при 120 °С в вакууме кластера $[Ni_3(Cp)_3(CO)_2]$, адсорбированного на оксиде кремния, сопровождается выделением моноксида углерода. Комплекс регенерируется до исходного под действием моноксида углерода при охлаждении до 25 °С. Это дает основание полагать, что при декарбонилировании кластер сохраняет трехцентровую структуру.

Кластерные анионы, например $[\{Pt_3(CO)_6\}_n]^{2-}$ ($n=1$—6), нанесенные на оксид кремния [249—251], γ-оксид алюминия [249—251], оксид цинка [239] и оксид магния [239], подвергали пиролизу в вакууме или в атмосфере водорода, в результате чего были получены металлические платиновые катализаторы, активные в процессах дегидроциклизации *н*-гексана [249] и в реакции Фишера—Тропша [239, 250]. Часто считают, что

структура кластерных соединений существенно не меняется при их нанесении на оксидный носитель. Это не всегда справедливо. Так, при закреплении кластерного комплекса $[Pt_3(\mu\text{-}CO)_3 \cdot (PPh_3)_4]$ на оксидах он может превращаться в $[Pt_5(\mu\text{-}CO)_5 \cdot (CO)(PPh_3)_4]$, причем эта тенденция зависит как от природы носителя, так и от условий его предварительной обработки. Кислотные носители способствуют такому превращению, а осно́вные подавляют. Большое значение для этого процесса имеют также используемые растворители. Гидрофильные растворители, например эфир и тетрагидрофуран, замедляют эту трансформацию, поглощая воду и таким образом уменьшая число льюисовых кислотных центров [252].

3.7. Закрепленные катализаторы типа Циглера — Натта

Хотя рассмотрение таких катализаторов выходит за пределы этой книги, мы все же кратко обсудим их в силу близости к другим закрепленным металлокомплексным катализаторам.

Имеется заявка [116] на чрезвычайно активный катализатор, обеспечивающий выход 200 000 г полиэтилена на грамм металла, полученный закреплением комплексов титана на оксидах магния. Пары́ $TiCl_4$, взаимодействуя с частично гидроксилированной поверхностью оксида магния, образуют связи с одним или двумя кислородными атомами, реакции (46) и (47) [253]. В присутствии триэтилалюминия хлорид титана, связанный с одним атомом кислорода, алкилируется и восстанавливается [реакция (48)], образуя алкил титана(III) на поверхности оксида магния [253]. Интересно, что титансодержащие

$$\text{Mg}|\text{—OH} + TiCl_4 \longrightarrow \text{Mg}|\text{—O—}TiCl_3 + HCl \qquad (46)$$

$$\text{Mg}\left|\begin{matrix}\text{—OH}\\ \text{—OH}\end{matrix}\right. + TiCl_4 \longrightarrow \text{Mg}\left|\begin{matrix}\text{—O}\\ \text{—O}\end{matrix}\right\rangle Ti\left\langle\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + 2\,HCl \qquad (47)$$

$$\text{Mg}|\text{—O—}TiCl_3 + AlEt_3 \xrightarrow{-AlEt_2Cl} \text{Mg}|\text{—O—}TiEtCl_2 \xrightarrow{-Et} \text{Mg}|\text{—O—}TiCl_2 \xrightarrow[-AlEt_2Cl]{+AlEt_3} \text{Mg}|\text{—O—}Ti\left\langle\begin{matrix}Cl\\ Et\end{matrix}\right. \qquad (48)$$

центры, связанные с двумя кислородными атомами, не восстанавливаются триалкилалюминием [254, 255]. Тетрабензилтитан и трибензилтитанхлорид, закрепленные на Mg(OH)Cl, также

являются чрезвычайно активными катализаторами полимеризации олефинов [реакции (49) и (50)], которые в среде эфира дают 100%-ный выход стереорегулярного полимера [256].

$$[Ti(CH_2Ph)_4] + Mg(OH)Cl \longrightarrow Mg{<}(O)_2{>}Ti(CH_2Ph)_2 \qquad (49)$$

$$[TiCl(CH_2Ph)_3] + Mg(OH)Cl \longrightarrow Mg{<}(O)_2{>}Ti(CH_2Ph)Cl \qquad (50)$$

По типу реакции (46) взаимодействуют с оксидом кремния или алюминия и другие соединения титана: $TiCl_4$ [257, 258], $TiCpCl_3$ [259, 260] и $TiCp_2Cl_2$ [261]. При восстановлении алюминийалкилами также образуются катализаторы полимеризации олефинов, хотя и менее активные, чем их аналоги, закрепленные на MgO. Аналогичное замечание можно сделать о $[Ti(CH_2Ph)_4]$ на оксидах кремния и алюминия [262], а также о $[Ti(OEt)_4]$ и [Ti(O-*изо*-Pr)$_4$] на оксиде кремния [263, 264]. Тем же способом, что и $TiCl_4$, закрепляли VCl_4 на SiO_2 и Al_2O_3 [265—267], причем на оксиде кремния образуются как моно-, так и бидентатные связи [см. реакции (46) и (47)], а на оксиде алюминия преобладает бидентатное связывание. Если $VOCl_3$ закрепляется на оксиде кремния, то в процессе гидролиза носителя расщепляются связи Si—O—V [268]. Ванадий можно также вводить в носитель обработкой водными растворами ванадата, растворами солей бидентатного бисоксованадия(IV) или пара́ми $[V_2O_3(OH)_4]$ при 600 °C [269, 270].

При нанесении на оксид кремния или алюмосиликат бис(трифенилсилил)хромата хром образует связь с носителем через кислород гидроксила [271]:

$$2\,Ph_3SiOH + CrO_3 \longrightarrow (Ph_3SiO)_2CrO_2$$

$$\xrightarrow{SiO_2} Si{-}O{-}Cr(=O)_2{-}OSiPh_3 + Ph_3SiOH \qquad (51)$$

$[Mo(OEt)_5]_2$ также хорошо реагирует с поверхностными гидроксильными группами оксидов кремния и алюминия. Молибден на оксиде кремния образует в основном биядерные поверхностные комплексы [140б, 272]:

$$4\,Si{-}OH + [Mo(OEt)_5]_2 \longrightarrow [(Si{-}O)_4Mo_2(OEt)_6] + 4\,EtOH \qquad (52)$$

Наоборот, на оксиде алюминия преобладают моноядерные комплексы, реакция (53) [140б]. Эти соединения могут легко

окисляться или восстанавливаться, что дает возможность получать катализаторы, в которых молибден находится в различных степенях окисления (II, IV, V, VI). Тридентатное связывание молибдена [реакция (54)] наблюдалось при обработке обезвоженного при 180 °C оксида кремния раствором $MoCl_5$ в четырех-хлористом углероде [273]. Под действием паров воды и при

$$4\ Al\!-\!OH + [Mo(OEt)_5]_2 \longrightarrow 2\ [(Al\!-\!O)_2Mo(OEt)_3] + 4\ EtOH \qquad (53)$$

$$3\ Si\!-\!OH + MoCl_5 \longrightarrow [(Si\!-\!O)_3MoCl_2] + 3\ HCl \qquad (54)$$

последующем нагревании этот продукт может быть превращен в оксимолибден(V):

$$[(Si\!-\!O)_3MoCl_2] + 2H_2O \xrightarrow{-2HCl} [(Si\!-\!O)_3Mo(OH)_2] \xrightarrow[-H_2O]{180^\circ C} [(Si\!-\!O)_3Mo{=}O] \qquad (55)$$

3.8. Нанесенные на поверхность соли металлов

Хотя в циглеровских процессах активность солей металлов, нанесенных на поверхность, резко падает на элементах VI группы, соли металлов VII и VIII групп также могут быть закреплены на минеральных носителях. Комплекс $[Re(OEt)_3]$ реагирует с оксидом кремния, образуя связи Si—O—Re [140б]:

$$n\ Si\!-\!OH + [Re(OEt)_3]_3 \longrightarrow \text{(EtO)}_3\text{Re—Re(OEt)}_3\text{, Re(OEt), O O, Si} + \text{(OEt)}_3\text{Re, (EtO)}_2\text{Re—Re(OEt)}_2\text{, O O, Si} + \text{(EtO)}_2\text{Re—Re(OEt)}_2\text{, Re(OEt)}_2\text{, O O O, Si} + n\ EtOH \qquad (56)$$

Иммобилизованные атомы рения могут подвергаться окислению и восстановлению [140б, 274]. Хлориды $ReCl_5$ и $ReOCl_4$ также закрепляли на γ-Al_2O_3 через поверхностные гидроксильные группы [275].

Если комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, адсорбированный на цеолитах типа X и Y, нагревать при 450 °C в токе кислорода, то он распадается с образованием смеси продуктов различного состава.

Основным продуктом является $[Ru(O_{цеол})_3(NH_3)_x(NO)]$, где $x=1$ или 2 [276]. При 530 °С он распадается до RuO_2 в присутствии кислорода или до металлического рутения в бескислородной среде. Кобальт(II)фталоцианат и кобальт(II)тетрафенилпорфирин адсорбировали на γ-Al_2O_3 и TiO_2 соответственно [277, 278]. При этом имеет место перенос электронной плотности от кобальта к носителю. Относительные скорости реакций закрепления солей $[MCl_6]^{2-}$ и $[MCl_4]^{2-}$ на оксиде алюминия с образованием продуктов состава $[MCl_m(OAl{<})]^-$ ($m=5$ и 3 соответственно), определенные частично по скорости диффузии в поры, а частично по скоростям реакций замещения, уменьшаются в ряду металлов: $Pd^{IV} > Pd^{II} > Rh^{IV} > Ru^{II} \gg Pt^{II} \sim Pt^{IV} \sim Ir^{IV}$ [279]. Комплекс $[Pd(hfacac)_2]$ (hfacac — гексафторацетилацетон, $CF_3COCHCOCF_3$) реагирует с оксидом алюминия в бензоле, образуя продукт **22**. Нагревание **22** в среде углеводородов (бензол или пропилен) приводит к расщеплению углеводорода и восстановлению палладия(II) до металлического палладия [280].

$CF_3COCHCOCF_3^-$

22

3.9. Поверхностные комплексы оксидов переходных металлов на минеральных носителях

Поверхностные комплексы, образующиеся при взаимодействии оксидов переходных металлов с минеральными носителями, такими, как SiO_2, Al_2O_3, MgO и ZnO, — объекты, весьма далекие от содержания данной книги. По этой теме можно порекомендовать читателю обзоры [281—284] и статьи [285—293]. Первоначальной целью исследований в этой области было достижение глубокого понимания механизма каталитического действия этих катализаторов. В настоящее время эти системы имеют также важное промышленное значение, особенно для процесса метатезиса олефинов [283, 284, 291—295]. Кроме того, они используются для изучения процессов распада оксидов азота, окисления моноксида углерода, водорода, метанола и

олефинов, оксихлорирования этилена (в производстве винилхлорида) и дегидрогенизации изобутана и этилбензола.

Процедура приготовления типичного катализатора метатезиса олефинов, например катализатора Филлипса [296, 297], состоит в следующем. Поверхность оксидов кремния или алюминия импрегнируется водным раствором парамолибдата аммония, вольфрамата аммония или перрената аммония. Затем следует промывка катализатора и прокаливание продукта при 500—600 °С в течение 5 ч в токе сухого воздуха или азота. Помимо оксидов молибдена, вольфрама и рения использовали также ряд других оксидов, например оксиды ванадия, ниобия, тантала, рутения, осмия, родия, иридия, лантана, стронция, бария, селена и теллура [281]. Обычно содержание активного оксида составляет от 1 до 15 масс. %. Иногда катализатор формируют из нескольких оксидов металлов. Так, реакция диспропорционирования пропилена чрезвычайно эффективно осуществляется на катализаторе, состоящем из 3,4% (масс.) Co_2O_3, 11,0% MoO_3 и 85,6% Al_2O_3, причем оксид кобальта препятствует процессу коксования [296].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800371 (1969); Chem. Abs., **71**, 114951 (1969).
2. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800379 (1969); Chem. Abs., **72**, 31192 (1970).
3. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800380 (1969); Chem. Abs., **71**, 33823 (1969).
4. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, бельг. пат. 721686 (1969).
5. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, Proc. 2nd North Amer. Meeting Catal. Soc., p. 16, 1971.
6. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, Proc. 5th Int. Congr. Catal., p. 465, 1972; published as Catalysis, vol. 1 (Ed. by Hightower J. H.), North-Holland Publ., Amsterdam, 1973.
7. *Hanson D. L., Kratzer J. R., Gates B. C., Schuit G. C. A.*, J. Catal., **32**, 204 (1974).
8. *Linarte-Lazcano R., Pedrosa M. P., Sabadie J., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 1129.
9. *McQuillin J. F., Ord W. O., Simpson P. L.*, J. Chem. Soc., **1963**, 5996.
10. *Dupin H., Sabadie J., Barthomeuf D., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, **1979**, I-86.
11. *Effa J.-B. N'G., Lieto J., Aune J.-P.*, Inorg. Chim. Acta, **65**, L105 (1982).
12. *Allan G. G., Neogi A. N.*, J. Catal., **19**, 256 (1970).
13. *Tang S. C., Paxson T. E., Kim L.*, Mol. Catal., **9**, 313 (1980).
14. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., **87**, 189 (1975).
15. *Capka M., Svoboda P., Hetflejs J.*, Chem. Ind. (London), **1972**, 650.
16. *Holy N. L.*, J. Org. Chem., **44**, 239 (1979).
17. *Kraus M., Tomanova D.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 1781 (1974).
18. *Alshaikh-Kadir K., Holt P.*, Makromol. Chem., **177**, 311 (1976).
19. *Rollmann L. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2132 (1975).

20. *King R. B., Sweet E. M.*, J. Org. Chem., **44**, 385 (1979).
21. *Allum K. G., Hancock R. D.*, англ. пат. 1295673 (1972).
22. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., 87, 203 (1975).
23. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., **16**, 363 (1982).
23a. *Luchetti A., Wieserman L. F., Hercules D. M.*, J. Phys. Chem., **85**, 549 (1981).
24. *Strukul G., Bonivento M., Graziani M., Cernia E., Palladino N.*, Inorg. Chim. Acta, **12**, 15 (1975).
25. *Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 3062 (1971).
26. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci. Chem., **7**, 1047 (1973).
27. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1742 (1975).
28. *Bruner H. S., Bailar J. C.*, Inorg. Chem., **12**, 465 (1973).
29. *Capka M., Svoboda P., Hetflejs J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **38**, 1242 (1973).
30. *Sanger A. R., Schallig L. R., Tan K. G.*, Inorg. Chim. Acta, **35**, L325 (1979).
31. *Evans G. O., Pittman C. U., McMillan R., Beach R. T., Jones R.*, J. Organometal. Chem., **67**, 295 (1974).
31a. *Sanner R. D., Austin R. G., Wrighton M. S., Honnick W. D., Pittman C. U.*, Inorg. Chem., **18**, 928 (1979).
32. *Beck W., Höfer R., Erbe J., Menzel H., Nagel U., Platzen G.*, Z. Naturforsch., **B29**, 567 (1974).
32a. *Pittman C. U., Kim B. T., Douglas W. M.*, J. Org. Chem., **40**, 590 (1975).
32б. *Warwel S., Buschmeyer P.*, Angew. Chem., Int. Ed., **17**, 131 (1978).
32в. *Awl R. A., Frankel E. N., Friedrich J. P., Pryde E. H.*, J. Amer. Oil Chem. Soc., **55**, 577 (1978).
32г. *Gray H. B., Frazier C. C.*, пат. США 4228035 (1980); Chem. Abs., **94**, 37128 (1981).
33. *Collman J. P., Hegedus L. S., Cooke M. P., Norton J. R., Dolcetti G., Marquardt D. N.*, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1789 (1972).
34. *Smith A. K., Basset J. M., Maitlis P. M.*, J. Mol. Catal., **2**, 223 (1977).
35. *Hershcovitz H., Schmuckler G.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **41**, 687 (1979).
36. *Modelli A., Scagnolari F., Innorta G., Torroni S., Foffani A.*, Inorg. Chim. Acta, **76**, L149 (1983).
37. *Grubbs R. H., Sweet E. M.*, Macromolecules, **8**, 241 (1975).
38. *Pittman C. U., Lin C. C.*, J. Org. Chem., **43**, 4928 (1978).
39. *Pittman C. U., Hirao A.*, J. Org. Chem., **43**, 640 (1978).
40. *Sanner R. D., Austin R. G., Wrighton M. S., Honnick W. D., Pittman C. U.*, Adv. Chem. Ser., **184**, 13 (1980).
41. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1026.
42. *Card R. J., Neckers D. C.*, Inorg. Chem., **17**, 2345 (1978).
43. *Card R. J., Liesner C. E., Neckers D. C.*, J. Org. Chem., **44**, 1095 (1979).
44. *Card R. J., Neckers D. C.*, J. Org. Chem., **43**, 2958 (1978).
45. *Card R. J., Neckers D. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 7733 (1977).
46. *Linarte-Lazcano R., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, **1971**, 1869.
47. *Cernia E., Casparini F.*, J. Appl. Polym. Sci., **19**, 915 (1975).
48. *Nishide H., Tsuchida E.*, Makromolek. Chem., **177**, 2295 (1976).
49. *Calvert J. M., Meyer T. J.*, Inorg. Chem., **20**, 27 (1981).
50. *Braca G., Carlini C., Ciardelli F., Sbrana G., Arbuatti R.*, Chim. e ind. (Milan), **55**, 373 (1973).
51. *Carlini C., Sbrana G., Casucci L.*, Chim. e ind. (Milan), **57**, 130 (1975).
52. *Sasaki T., Matsunaga F.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **41**, 2440 (1968).

53. *Tsuchida E., Honda K.*, пат. ФРГ 2511088 (1975); Chem. Abs., **84**, 18101 (1976).
54. Imperial Chemical Industries Ltd., франц. пат. 2013481.
55. *Tsuchida E., Nishide H., Nishiyama T.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed., **47**, 35 (1974).
56. *Moffat A. J.*, J. Catal., **19**, 322 (1970).
57. *Moffat A. J.*, J. Catal., **18**, 193 (1970).
58. *Gates B. C., Lieto J.*, Chem. Technol., **1980**, 195.
59. *Gates B. C., Lieto J.*, Chem. Technol., **1980**, 248.
59a. *Foster D. F., Harrison J., Nicholls B. S., Smith A. K.*, J. Organometal. Chem., **248**, C29 (1983).
60. *Kohnle J.*, пат. ФРГ 1938613 (1971); Chem. Abs., **74**, 142612 (1971).
61. *Pierantozzi R., McQuade K. J., Gates B. C., Wolf M., Knözinger H., Ruhmann W.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 5436 (1979).
62. *Jarrell M. S., Gates B. C., Nicholson E. D.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 5727 (1978).
63. *Thornton E. W., Knözinger H., Tesche B., Rafalko J. J., Gates B. C.*, J. Catal., **62**, 117 (1980).
64. *Iwatate K., Dasgupta S. R., Schneider R. L., Smith G. C., Watters K. L.*, Inorg. Chim. Acta, **15**, 191 (1975).
65. *Rafalko J. J., Lieto J., Gates B. C., Schrader G. L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1978**, 540.
66. *Castrillo T., Knözinger H., Lieto J., Wolf M.*, Inorg. Chim. Acta, **44**, L239 (1980).
67. *Monteil M. D., Effa J. B. N., Lieto J., Verlaque P., Benlian D.*, Inorg. Chim. Acta, **76**, L309 (1983).
68. *Kitamura T., Joh T., Hagihara N.*, Chem. Lett., **1975**, 203.
68a. *Smith A. K., Abboud W., Basset J. M., Reimann W., Rempel G. L., Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F., Dunogues J., Ardoin N., Duffant N.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, ed. by Tsutsui M., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 621, 1979.
69. *Ryan R. C., Wilemon G. M., DalSanto M. P., Pittman C. U.*, J. Mol. Catal., **5**, 319 (1979).
70. *Jurewicz A. T., Rollmann L. D., Whitehurst D. D.*, Adv. Chem. Ser., **132**, 240 (1974).
70a. *Sbrana G., Braca G., Valentine G., Pazienza G., Altomare A.*, J. Mol. Catal., **3**, 111 (1978).
71. *Dietzmann I., Tomanova D., Hetflejs J.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **39**, 123 (1974).
72. *Rollmann L. D.*, Inorg. Chim. Acta, **6**, 137 (1972).
73. *Cullen W. R., Patmore D. J., Chapman A. J., Jenkins A. D.*, J. Organometal. Chem., **102**, C12 (1975).
74. *Chang B. H., Grubbs R. H., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., **172**, 81 (1979).
75. *Grubbs R. H., Gibbons C., Kroll L. C., Bonds W. D., Brubaker C. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2373 (1973).
75a. *Brubaker C. H.*, in: Catalysis in Organic Synthesis, ed. by Smith G. V., Academic Press, New York, p. 25, 1977.
76. *Gubitosa G., Brintzinger H. H.*, J. Organometal. Chem., **140**, 187 (1977).
77. *Gubitosa G., Boldt M., Brintzinger H. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 5174 (1977).
78. *Perkins P., Vollhardt K. P. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 3985 (1979).
78a. *Tung H.-S., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., **216**, 129 (1981).
79. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A., Ohkawara M.*, Chem. Lett., **1973**, 1165.
79a. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A.*, J. Mol. Catal., **1**, 275 (1976).
79б. *Mizoroki T., Kawata N., Hinata S., Maruya K., Ozaki A.*, in: Catalysis:

Heterogeneous and Homogeneous, ed. by Delmon B., Jannes G., Elsevier, Amsterdam, p. 319, 1975.
80. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **47**, 1807 (1974).
81. *Locke D. C., Schmermund J. T., Banner B.*, Anal. Chem., **44**, 90 (1972).
82. *Manassen J.*, Isr. J. Chem., **8**, 5 (1970).
83. *Ikeda S., Harimoto T.*, J. Organometal. Chem., **60**, C67 (1973).
84. *Pittman C. U., Grube P. L., Ayers O. E., McManus S. P., Rausch M. D., Moser G. A.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 379 (1972).
85. *Pertici P., Vitulli G., Carlini C., Ciardelli F.*, J. Mol. Catal., **11**, 353 (1981).
86. *Berger M., Manuel T. A.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **4**, 1509 (1966).
87. *Beck W., Hoefer R., Erbe J., Menzel H., Nagel U., Platzen G.*, Z. Naturforsch., **B29**, 567 (1974).
88. *Pittman C. U., Felis R. F.*, J. Organometal Chem., **72**, 389 (1974).
89. *Pittman C. U., Ayers O. E., McManus S. P.*, J. Macromol. Sci. Chem., **A7**, 1563 (1973).
90. *Pittman C. U.*, in: Organometallic Reactions and Synthesis, ed. by Becker E. I., Tsutsui M., Plenum Press, New York, Vol. 6, p. 1, 1977.
91. *Питтмен Ч.* — В кн.: Металлоорганические полимеры. Пер. с англ./Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.
92. *George M. H., Hayes G. F.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1049 (1975).
93. *Lai J. C., Rounsefell T. D., Pittman C. U.*, J. Polym. Sci., Part A-1, **9**, 651 (1971).
94. *Pittman C. U., Grube P. L.*, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2269 (1974).
95. *Marlin G. V., Rounsefell T. D., Pittman C. U.*, Abs. 24th South Eastern Regional Meeting Amer. Chem. Soc., Birmingham, Ala., p. 209, 1972.
96. *Pittman C. U., Marlin G. V., Rounsefell T. D.*, Macromolecules, **6**, 1 (1973).
97. *Pittman C. U., Lin C. C., Rounsefell T. D.*, Macromolecules, **11**, 1022 (1978).
98. *Pittman C. U., Rounsefell T. D., Lewis E. A., Sheats J. E., Edwards B. H., Rausch M. D., Mintz E. A.*, Macromolecules, **11**, 560 (1978).
99. *Macomber D. W., Rausch M. D., Jayaraman T. V., Priester R. D., Pittman C. U.*, J. Organometal. Chem., **205**, 353 (1981).
100. *Pittman C. U., Jayaraman T. V., Priester R. D., Spencer S., Rausch M. D., Macomber D. W.*, Macromolecules, **14**, 237 (1981).
101. *Pittman C. U., Voges R. L., Elder J.*, Macromolecules, **4**, 302 (1971).
102. *Pittman C. U., Marlin G. V.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **11**, 2753 (1973).
103. *Pittman C. U., Ayers O. E., McManus S. P.*, Macromolecules, **7**, 737 (1974).
104. *Fujita N., Sonogashira K.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 379 (1972).
105. *Fujita N., Sonogashira K.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 2845 (1974).
106. *Fujita N., Motowoka M., Norisuye T., Teramoto A.*, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., **20**, 38 (1979).
107. *Pittman C. U.*, Amer. Chem. Soc. Preprints Org. Coatings and Plastics Div., **41**, 27 (1979).
108. *Pittman C. U., Massad S.*, unpubl. results, quoted in Pittman C. U., Comprehensive Organometallic Chemistry, ed. by Wilkinson G., Stone F. G. A., Abel E. W., Pergamon Press, Oxford, Vol. 8, Ch. 55, 1982.
109. *Middleton R.*, Ph. D. Thesis, University of Bristol, 1974.
110. *Francis C. G., Ozin G. A.*, in: Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science, ed. by Carraher C. E., Sheats J. E., Pittman C. U., Marcel Dekker, New York, p. 167, 1982.
111. *Allum K. G., Hancock R. D., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, Proc. 5th Int. Congr. Catal., p. 477, 1972 (Catalysis, Vol. 1, ed. by Hightower J. W., North-Holland Publ., Amsterdam, 1973.)

111а. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal Chem., **107**, 393 (1976).
112. *Allum K. G., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, пат. США 3726809 (1973).
112а. *Jackson R., Ruddlesden J., Thompson D. J., Whelan R.*, J. Organometal. Chem., **125**, 57 (1977).
112б. *Panster P., Bunder W., Kleinschmit P.*, пат. ФРГ 2834691 (1980); Chem. Abs., **93**, 32413 (1980).
113. *Oswald A. A., Murrell L. L., Boucher L. J.*, Abstr. 167th Amer. Chem. Soc. Meeting PETR 34 and PETR 35, 1974.
114. *Cullen W. R., Brzezinska Z. C.*, Inorg. Chem., **18**, 3132 (1979).
114а. *Лисичкин Г. В., Юффа А. Ю., Гурьев А. В., Денисов Ф. С.* — Вестн. МГУ, сер. хим., 1976, т. 17, с. 467.
115. *Brzezinska Z. C., Cullen W. R.*, Can. J. Chem., **58, 744 (1980)**.
116. *Sinn H., Kaminsky W.*, Adv. Organometal. Chem., **18**, 99 (1980).
117. *Ballard D. G. H.*, 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Spectrosc. Lett., **6**, 219 (1971).
118. *Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А., Захаров В. А., Грабовский Ю. Р.* — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1422.
119. *Karol F. J., Karapinka G. I., Wu C., Dow A. W., Johnson R. N., Carrick W. L.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 2621 (1972).
120. *Ballard D. G.*, Adv. Catal., **23**, 263 (1973).
121. *Candlin J. P., Thomas H.*, Adv. Chem. Ser., **132**, 212 (1974).
122. *Karapinka G. L.*, пат. ФРГ 1808388 (1970); Chem. Abs., **72**, 80105 (1970).
123. *Ballard D. G., Jones E., Pioli A. J. P., Robinson P. A., Wyatt R. J.*, пат. ФРГ 2040353 (1971); Chem. Abs., **74**, 126364 (1971).
124. Union Carbide, англ. пат. 1264393 (1972); Chem. Abs., **76**, 154465 (1972).
125. *Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А., Захаров В. А., Кушарева Е. Г., Грабовский Ю. П.* — Авт. свид. СССР № 334738 (1972).
126. *Johnson R. N., Karol F. J.*, пат. ФРГ 1963256 (1970); Chem. Abs., **73**, 77820 (1970).
127. *Yermakov Yu. I., Zakharov V. A.*, Adv. Catal., **24**, 173 (1975).
128. *Yermakov Yu. I.*, Catal. Rev., Sci. Eng., **13**, 77 (1976).
129. *Karol F. J.*, in: Encyclopaedia Polymer Science Technology, Wiley, New York, Vol. Suppl. 1, p. 120, 1976.
130. *Ермаков Ю. И., Грабовский Ю. П., Лазуткин А. М., Захаров В. А.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 911.
131. *Ермаков Ю. И., Иоффе М. С., Рындин Ю. А., Кузнецов Б. Н.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 807.
132. *Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н.* — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1167.
133. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Grabovskii Yu. I., Startsev A. N., Lazutkin A. M., Zakharov V. A., Lazutkina A. I.*, J. Mol. Catal., **1**, 93 (1976).
134. *Skupinski W., Malinowski S.*, J. Organometal. Chem., **117**, 183 (1976).
135. *Skupinski W., Malinowski S.*, J. Mol. Catal., **4**, 95 (1978).
136. *Ермаков Ю. И., Лихолобов В. А.* — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1208.
137. *Шепелин А. П., Чернышев А. П., Ковальчук В. И., Ждан П. А., Юрченко Э. Н., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 716.
138. *Zakharov V. A., Yermakov Yu. I.*, Catal. Rev., Sci. Eng., **19**, 67 (1979).
139. *Yermakov Yu. I.*, Stud. Surf. Sci. Catal., **7A**, 57 (1981).
140. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Zakharov V. A.*, Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981: а) Chapter 3; б) Chapter 2. (*Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисиых носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980.)
141. *Ballard D. G.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 2191 (1975).
142. *Захаров В. А., Дудченко В. К., Бабенко В. И., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 738.

143. *Rebenstorf B., Jonson B., Larsson R.*, Acta Chem. Scand., **A36**, 695 (1982).
144. *Boehm H. P.*, Adv. Catal., **16**, 179 (1966).
145. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.
146. *Schwartz J., Ward M.*, J. Mol. Catal., **8**, **465** (1980).
147. *Karapinka G. L.*, пат. США 3709853 (1973); Chem. Abs., **78**, 85087 (1973).
148. *Karol F. J., Johnson R. N.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1607 (1975).
149. *Karol F. J., Wu C., Reichle W. T., Maraschin N. J.*, J. Catal., **60**, **68** (1979).
150. *Karol F. J., Munn W. L., Goeke G. L., Wagner B. E., Maraschin N. J.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16**, 771 (1978).
151. *Захаров В. А., Дудченко В. К., Миньков А. И., Ефимов О. А., Хомякова Л. Г., Бабенко В. И., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 643.
152. *Zakharov V. A., Dudchenko V. K., Paukshits E. A., Karakchiev L. G., Yermakov Yu. I.*, J. Mol. Catal., **2**, 421 (1977).
153. *Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Рындин Ю. А.* — Кинетнка и катализ, 1978, т. 19, с. 169.
154. *Yermakov Yu. I., Srartsev A. N., Burmistrov V. A., Kuznetsov B. N.*, React. Kinet. Catal. Lett., **14**, 155 (1980).
155. *Кузнецов Б. Н., Кузнецов В. Л., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 215.
156. *Iwasawa Y., Yamagashi M., Ogasawara S.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1982**, 246.
157. *Паничев С. А., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* — Коордннац. химня, 1979, т. 5, с. 1141.
158. *Hjortkjaer J., Scurrell M. S., Simonsen P.*, J. Mol. Catal., **10**, 127 (1980).
159. *Ward M. D., Schwartz J.*, J. Mol. Catal., **11**, 397 (1981).
160. *DeCanio S. J., Foley H. C., Dybowski C., Gates B. C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1982**, 1372.
161. *Foley H. C., DeCanio S. J., Tau K. D., Chao K. J., Onuferko J. H., Dybowski C., Gates B. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **105**, 3074 (1983).
162. *Ralston D. H.*, Diss. Abs., **B41**, **4128** (1981).
163. *Пржевальская Л. К., Фурман Д. Б., Швец В. А., Жуковский С. С., Харитонова Т. М., Бондаренко Г. Н., Табер А. М., Казанский В. Б., Брагин О. В., Калечиц И. В., Вассерберг В. Е.* — Кинетика и каталнз, 1978, т. 19, с. 1036, 1283.
164. *Bailey D. C., Langer S. H.*, Chem. Rev., **81**, 109 (1981).
165. *Evans J.*, Chem. Soc. Rev., **10**, 159 (1981).
166. *Ciapetta F. G., Plank C. J.*, in: Catalysis, ed. by Emmett P. H., Reinhold, New York, Vol. 1, p. 315, 1954.
167. *Higginson G. W.*, Chem. Eng., **81** (20), 98 (1974).
168. *Innes W. B.*, in: Catalysis, ed. by Emmett P. H., Reinhold, New York, Vol. 1, p. 245, 1954.
169. *Brenner A., Burwell R. L.*, J. Catal., **52**, 353 (1978).
170. *Braterman P. S.*, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, New York, 1975.
171. *Howe R. F., Kemball C.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part I, **70**, 1153 (1974).
172. *Howe R. F., Leith I. R.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part I, **69**, 1967 (1973).
173. *Hucul D. A.*, Diss. Abs., **B41**, 1362 (1980).
174. *Brenner A., Hucul D. A.*, J. Catal., **61**, 216 (1980).
175. *Brenner A., Hucul D. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 2484 (1980).
176. *Brenner A., Hucul D. A., Hardwick S. J.*, Inorg. Chem., **18**, 1478 (1979).
177. *Guglielminotti E.*, J. Mol. Catal., **13**, 207 (1981).
178. *Brenner A., Hucul D. A.*, Inorg. Chem., **18**, 2836 (1979).

179. *Brenner A.*, J. Mol. Catal., **5**, 157 (1979).
180. *Hucul D. A., Brenner A.*, J. Phys. Chem., **85**, 496 (1981).
181. *Hucul D. A., Brenner A.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 217 (1981).
182. *Bilhou J. L., Theolier A., Smith A. K., Basset J. M.*, J. Mol. Catal., **3**, 245 (1978).
183. *Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F., Basset J. M., Smith A. K., Zanderighi G. M., Ugo R.*, J. Organometal. Chem., **153**, 73 (1978).
184. *Howe R. F.*, J. Catal., **50**, 196 (1977).
185. *Tkatchenko D. B., Coudurier G., Mozzanega H., Tkatchenko I.*, J. Mol. Catal., **6**, 293 (1979).
186. *Gallezot P., Coudurier G., Priniet M., Imelik B.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **40**, 144 (1977).
187. *Howe R. L.*, Inorg. Chem., **15**, 486 (1976).
188. *Brenner A., Hucul D. A.*, Prepr., Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., **22**, 1221 (1977).
189. *Banks R. L.*, пат. США 3463827 (1969); Chem. Abs., **75**, 151339 (1971).
190. *Banks R. L.*, бельг. пат. 633418 (1963); Chem. Abs., **61**, 1690e (1964).
191. *Howe R. F., Davidson D. E., Whan D. A.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part I, **68**, 2266 (1972).
192. *Brenner A., Burewell R. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2565 (1975).
193. *Kuzusaka A., Howe R. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 183 (1980).
194. *Kuzusaka A., Howe R. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 199 (1980).
195. *Van Linhoudt J. P., Delmulle L., van der Kelen G. P.*, J. Organometal. Chem., **202**, 39 (1980).
196. *Reichel C. L., Wrighton M. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 7180 (1981).
197. *Watters K. L., Schneider R. L., Howe R. F.*, Preprints Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., **25**, 771 (1980).
198. *Smith A. K., Basset J. M.*, J. Mol. Catal., **2**, 229 (1977).
199. *Pittman C. U., Ryan R. C.*, ChemTech, **8**, 170 (1978).
200. *Muetterties E. L., Rhodin T. N., Band E., Brucker C. F., Pretzer W. R.*, Chem. Rev., **79**, 91 (1979).
201. *Gates B. C., Lieto J.*, ChemTech, **10**, 195 (1980).
202. *Gates B. C., Lieto J.*, ChemTech, **10**, 248 (1980).
203. Transition Metal Clusters, ed. by Johnson B. F. G., John Wiley, Chichester, 1980.
204. *Brenner A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1979**, 251.
205. *Hugues F., Smith A. K., Taarit Y. B., Basset J. M., Commereuc D., Chauvin Y.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1980**, 68.
206. *Tkatchenko D. B., Coudurier G., Mozzanega H., Tkatchenko I.*, in.: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, ed. by Tsutsui M., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 257, 1979.
207. *Jackson R. L., Trusheim M. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 6590 (1982).
208. *Johnson B. F. G., Lewis J.*, Adv. Inorg. Radiochem., **24**, 225 (1981).
209. *Robertson J., Webb G.*, Proc. Roy. Soc., **A341**, 383 (1974).
210. *Simpson A. F., Whyman R.*, J. Organometal. Chem., **213**, 157 (1981).
211. *Payne V. L.*, Diss. Abs., **B42**, 625 (1981).
212. *Goodwin J. G., Naccache C.*, Appl. Catal., **4**, 145 (1982).
213. *Smith A. K., Theolier A., Basset J. M., Ugo R., Commereuc D., Chauvin Y.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 2590 (1978).
214. *Psaro R., Ugo R., Zanderighi G. M., Besson B., Smith A. K., Basset J. M.*, J. Organometal. Chem., **213**, 215 (1981).
215. *Deeba M., Gates B. C.*, J. Catal., **67**, 303 (1981).
216. *Deeba M., Scott J. P., Barth R., Gates B. C.*, J. Catal., **71**, 373 (1981).
217. *Ganzerla R., Lenarda M., Pinna F., Graziani M.*, J. Organometal. Chem., **208**, C43 (1981).
218. *Knözinger H., Zhao Y.*, J. Catal., **71**, 337 (1981).

219. *Deeba M., Streusand B. J., Schrader G. L., Gates B. C.*, J. Catal., **69**, 218 (1981).
220. *Collier G., Hunt D. J., Jackson S. D., Moyes R. B., Pickering I. A., Wells P. B., Simpson A. F., Whyman R.*, J. Catal., **80**, 154 (1983).
221. *Besson B., Choplin A., D'Ornelas L., Basset J. M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1982**, 843.
222. *Commereuc D., Chauvin Y., Hugues F., Basset J. M., Olivier D.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1980**, 154.
223. *Schneider R. L., Howe R. F., Watters K. L.*, J. Catal., **79**, 298 (1983).
224. *Ichikawa M.*, J. Catal., **56**, 127 (1979).
225. *Ichikawa M.*, J. Catal., **59**, 67 (1979).
226. *Anderson J. R., Elmes P. S., Howe R. F., Mainwaring D. E.*, J. Catal., **50**, 508 (1977).
227. *Smith G. C., Chojnacki T. P., Dasgupta S. R., Iwatate K., Watters K. L.*, Inorg. Chem., **14**, 1419 (1975).
228. *Conrad H., Erth G., Knözinger H., Kuppers J., Latta E. E.*, Chem. Phys. Lett., **42**, 115 (1976).
229. *Gelin P., Taarit Y. B., Naccache C.*, J. Catal., **59**, 357 (1979).
230. *Watters K. L., Howe R. F., Chojnacki T. P., Fu C.-M., Schneider R. L., Wong N.-B.*, J. Catal., **66**, 424 (1980).
231. *Smith A. K., Hugues F., Theolier A., Basset J. M., Ugo R., Zanderighi G. M., Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F.*, Inorg. Chem., **18**, 3104 (1979).
232. *Theolier A., Smith A. K., Leconte M., Basset J. M., Zanderighi G. M., Psaro R., Ugo R.*, J. Organometal. Chem., **191**, 415 (1980).
233. *Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F., Basset J. M., Smith A. K., Zanderighi G. M., Ugo R.*, J. Organometal. Chem., **153**, 73 (1978).
234. *Ichikawa M., Sekizawa K., Shikakura K., Kawai M.*, J. Mol. Catal., **11**, 167 (1981).
235. *Scurrell M. S.*, J. Mol. Catal., **10**, 57 (1980).
236. *Anderson J. R., Howe R. F.*, Nature, **268**, 129 (1977).
237. *Tanaka K., Watters K. L., Howe R. F.*, J. Catal., **75**, 23 (1982).
238. *Foger K., Anderson J. R.*, J. Catal., **59**, 325 (1979).
239. *Ichikawa M.*, Bull. Chem. Soc. Jap., **51**, 2268 (1978).
240. *McVicker G. B., Vannice M. A.*, пат. США 4154751 (1979); Chem. Abs., **91**, 76694 (1979).
241. *Parkyns N. D.*, in: Proc. Third Int. Congr. Catal., ed. by Sachtler W. M. H., Schuit G. C. A., Zweiterung P., North-Holland, Amsterdam, Vol. 2, p. 914, 1965.
242. *Derouane E. G., Nagy J. B., Vedrine J. C.*, J. Catal., **46**, 434 (1977).
243. *Bjorklund R. B., Burwell R. L.*, J. Colloid Interface Sci., 1979, т. 70, с. 383.
244. *Галинский А. А.* — Поверхностные явления дисперсных систем, **4**, 82 (1975).
245. *Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н., Вербловский А. М.* — Укр. хим. ж., 1977, т. 43, с. 31.
246. *Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н.* — В сб.: Катализ и катализаторы. — Киев: 1976, № 14, с. 61.
247. *Павленко Н. В., Самченко Н. П., Галич П. Н., Пономаренко А. И.* — В сб.: Катализ и катализаторы. — Киев: 1976, № 14, с. 66.
248. *Ichikawa M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1976**, 26.
249. *Ichikawa M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1976**, 11.
250. *Ichikawa M.*, Japanese Kokai, **1977**, 77, 65, 201; Chem. Abs., **88**, 123625 (1978).
251. *Watters K. L.*, Surface Interface Anal., **3**, 55 (1981).
252. *Bender R., Braunstein P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1983**, 334.
253. *Eley D. D., Keir D. A., Rudham R.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, **72**, 1685 (1976).

254. *Chien J. C. W.*, J. Catal., **23**, 71 (1971).
255. *Soga K., Izumi K., Terano M., Ikeda S.*, Makromol. Chem., **181**, 657 (1980).
256. *Chien J. C. W., Hsieh J. T. T.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **14**, 1915 (1976).
257. *Sato F., Ishikawa H., Takahashi Y., Miura M., Sato M.*, Tetrahedron Lett., **1979**, 3745.
258. *Damyanov P., Velikova M., Petkov L.*, Europ. Polym. J., **15**, 233 (1979).
259. *Skupinska J., Skupinski W.*, React. Kinet. Catal. Lett., **16**, 297 (1981).
260. *Skupinski W., Cieslowska I., Malinowski S.*, J. Organometal. Chem., **182**, C33 (1979).
261. *Slotfeldt-Ellingsen D., Dahl I. M., Ellestad O. H.*, J. Mol. Catal., **9**, 423 (1980).
262. *Ефимов О. А., Миньков А. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 995.
263. *Fahey D. R., Welch M. B.*, пат. США 4199475 (1980); Chem. Abs., **93**, 47510 (1980).
264. *Nasser B. E., Delap J. A.*, пат. США 4188471 (1980); Chem. Abs., **92**, 164523 (1980).
265. *Chien J. C. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 4675 (1971).
266. *Голуб А. А., Скопенко В. В., Чуйко А. А., Грачевский В. В.* — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 237.
267. *Chien J. C. W., Hsieh J. T. T.*, in: Coordination Polymerization, ed. by Chien J. C. W., Academic Press, New York, p. 305, 1975.
268. *Hanke W., Bienert R., Jerschkewitz H.-G.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **414**, 109 (1975).
269. *Roozeboon F., Fransen T., Mars P., Gellings P. J.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **449**, 25 (1979).
270. *Никишенко С. Б., Слинкин А. А., Вайль Ю. К., Задко И. И., Миронов А. Ф., Агиевский Д. А., Белозеров А. Л.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1560.
271. *Carrick W. L., Turbett R. J., Karol F. J., Karapinka G. L., Fox A. S., Johnson R. N.*, J. Polymer Sci., A1, **10**, 2609 (1972).
272. *Гутшик Д., Кимхай О. Н., Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н., Шинкаренко В. Г., Боресков Г. К.* — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 436.
273. *Пак В. Н., Волкова А. Н., Кушакова Н. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* — Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2394.
274. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Ovsyannikova I. A., Startsev A. N., Erenburg S. B., Sheromov M. A.*, React. Kinet. Catal. Lett., **8**, 377 (1978).
275. *Башкиров А. Н., Фридман Р. А., Носакова С. М., Либеров Л. Г., Большаков А. М.* — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1607.
276. *Pearce J. R., Gustafson B. L., Lunsford J. H.*, Inorg. Chem., **20**, 2957 (1981).
277. *Mercati G., Morazzoni F.*, Inorg. Chim. Acta **25**, L115 (1977).
278. *Mochida I., Tsuji K., Suetsugu K., Fujitsu H., Takeshita K.*, J. Phys. Chem., **84**, 3159 (1980).
279. *Summers J. C., Ausen S. A.*, J. Catal., **52**, 445 (1978).
280. *Siedle A. R., Sperl P. M., Rusch T. W.*, Appl. Surf. Sci., **6**, 149 (1980).
281. *Rooney J. J., Stewart A.*, in: Catalysis, Volume **1**, Ed. C. Kemball, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., p. 277 (1977).
282. *Vickerman J.*, in: Catalysis, Volume 2, Ed. C. Kemball, D. A. Dowden, Chem. Soc. Per. Rep., p. 107 (1978).
283. *Banks R. L.*, in: Catalysis, Volume **4**, Ed. C. Kemball, D. A. Dowden, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., p. 100 (1980).
284. *Pines H.*, The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions, Academic Press, New York, Chapter 7, 1981.
285. *Akimoto M., Usami M., Echigoya E.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **51**, 2195 (1978).

286. *Yoshida S., Magatani Y., Noda S., Funabiki T.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1981**, 601.
287. *Yoshida S., Matsumura Y., Noda S., Funabiki T.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **77**, 2237 (1981).
288. *Fubina B., Ghiotti G., Stradella L., Garraone E., Morterra C.*, J. Catal., **66**, 200 (1980).
289. *Beck D. D., Lunsford J. H.*, J. Catal., **68**, 121 (1981).
290. *Imanaka T., Katoh Y., Okamoto Y., Teranishi S.*, Chem. Lett., **1981**, 1173.
291. *Andreini A., Mol. J. C.*, J. Colloid Interface Sci., **84**, 57 (1981).
292. *Aliev R. K., Tsitovskaya I. L., Kadushin A. A., Krylov O. V.*, React. Kinet. Catal. Lett., **8**, 257 (1978).
293. *Coverdale A. K., Dearing P. F., Ellison A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1983**, 567.
294. *Haines R. J., Leigh G. J.*, Chem. Soc. Rev., **4**, 155 (1975).
295. *Mol J. C., Moulin J. A.*, Adv. Catal., **24**, 131 (1975).
296. *Banks R. L., Bailey G. C.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **3**, 170 (1964).
297. *Heckelsberg L. F., Banks R. L., Bailey G. C.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **7**, 29 (1968).

Глава 4

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАКРЕПЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Неоднородность закрепленных катализаторов в значительной мере затрудняет их полную характеристику. В силу этого для решения данной проблемы был использован весь арсенал аналитических и спектроскопических методов. Ни один метод не может дать исчерпывающей информации, каждый освещает какую-либо одну деталь структуры. Типичная процедура анализа заключается в тщательной фиксации условий приготовления закрепленных катализаторов, микроанализе всех возможных элементов, применении ряда спектроскопических методов для получения максимально возможной информации об этих системах. Чувствительность нанесенных комплексов к действию химических реагентов, как, например, моноксид углерода, водород и оксид азота, также может быть использована для их характеристики.

Несомненно, любая попытка охарактеризовать закрепленный катализатор не будет успешной без знания природы и структуры самого носителя. Поскольку характеристика носителей сильно увеличила бы объем книги, можно отослать читателей к обзорам по полимерным [1, 2] и неорганическим [3, 4] носителям.

4.1. Микроанализ

Исходной точкой для характеристики закрепленного катализатора, как правило, является микроанализ. Для современного микроаналитического оборудования достаточны очень малые количества исследуемого вещества и, хотя это выгодно в смысле расхода исследуемого продукта, необходимы гарантии того, что выбранная порция адекватно характеризует образец в целом. Кроме того, из-за возможной неоднородности распределения закрепленных металлокомплексов на носителе следует проводить анализ по нескольким выборкам для получения средних микроаналитических данных.

В принципе необходимо проводить анализ на все имеющиеся элементы, а также на элементы веществ, вводимых в качестве интермедиатов. Так, поскольку фосфинирование полисти-

рола осуществляется последовательностью реакций, из-за гетерогенной природы субстрата каждая из этих реакций может не пройти полностью. Если фосфинированию предшествовало хлорметилирование, то конечный продукт должен быть проанализирован не только на углерод, водород и фосфор, но и на хлор. При введении органических функциональных групп на поверхность неорганических носителей должен быть проведен такой же, как для органических соединений, микроанализ на содержание углерода, водорода и азота (каталитическое сжигание в кислороде) [5].

Анализ на содержание металла в закрепленном катализаторе обычно осуществляется разложением субстрата с переходом металла в раствор. Полимерные субстраты могут быть полностью разложены окислением в смеси концентрированной серной кислоты и 30%-ного водного пероксида водорода [6, 7]. Использовать в этих целях хлорную кислоту вместо пероксида водорода нежелательно, поскольку имели место случаи сильных взрывов [8]. Наиболее распространенный тип закрепленных катализаторов — комплексы родия, нанесенные на фосфинированный носитель. Кажется логичным, что анализ на родий должен быть хорошо освоен промышленными аналитиками. Однако это не так, поскольку гравиметрический метод, используемый ими для анализа, сопровождается нагреванием образца в токе водорода при 2000 °C, а образующийся остаток может и не быть металлическим родием в силу того, что родий в присутствии фосфора может образовывать инертные фосфиды родия. Поэтому для такого анализа необходимо применять другие аналитические методики. Наиболее удобной является атомная абсорбционная спектроскопия, которая при избытке ионов лантана позволяет подавлять помехи со стороны сульфатных и фосфатных ионов [7, 9—11]. Следует также позаботиться о том, чтобы размеры образца обеспечивали представительность для всей партии [7, 12]. Необходимость этого можно продемонстрировать данными работы [12]; в ней приводятся результаты анализа 109 различных шариков ионита амберлит А-21 диаметром 0,3—1,0 мм, на которых была адсорбирована хлорплатиновая кислота, содержащая следы палладия. Разложение полимера-носителя не является обязательной процедурой для атомной абсорбционной спектроскопии. Так, в работах [12, 13] показана возможность определения содержания палладия этим методом непосредственно путем электротермического распыления в органическом растворителе гомогенной суспензии полиамида с закрепленными комплексами палладия. Разработан ряд других недеструктивных методов, позволяющих определять содержание металла. Это рентгеноспектральный флуоресцентный анализ [14, 15], термический нейтронно-

активационный анализ [16, 17] и активационный анализ с использованием заряженных частиц [18]. Все перечисленные методы имеют общий недостаток, испытывая существенное влияние матрицы. Возникает трудная задача приготовления стандартов в матрицах, аналогичных анализируемым материалам.

4.2. Хроматографические методы

4.2.1. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ [2, 19—21]

В разд. 1.2 отмечалось, что одним из путей повышения селективности является закрепление металлокомплексов в порах полимеров. Таким образом, процесс диффузии реагентов к активным центрам и продуктов взаимодействия от них вводит меру селективности. С помощью гель-хроматографии определяли максимальный размер пор, а также молекулярную массу субстратов, которые способны проникать в полимер [22]. Стандартная колонка набивается полимерным нанесенным катализатором; исследуемые субстраты растворяются в том растворителе, который будет использован в каталитическом процессе, вводятся в верхнюю часть колонки и затем элюируются тем же растворителем.

4.2.2. ПРОГРАММИРУЕМОЕ НАГРЕВАНИЕ ЗАКРЕПЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ ПРОДУКТОВ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ [23—27]

Этот метод дает ценную возможность контролировать развитие химического взаимодействия между металлокомплексом и носителем в том случае, когда это взаимодействие приводит к образованию летучих продуктов. Он получил свое развитие [23] при исследовании процессов превращения карбонилов металлов, физически адсорбированных на оксидных носителях. Комплекс адсорбируется носителем из раствора, после чего растворитель упаривают в токе инертного газа, например гелия. Сухой катализатор прогревается в режиме заданного линейного повышения температуры в стационарном потоке гелия. Газообразные продукты распада пропускаются через ловушку с жидким азотом, а затем поступают на катарометр. На охлаждаемой ловушке остаются диоксид углерода и углеводороды, катарометр регистрирует наличие моноксида углерода, поскольку его чувствительность к водороду в гелиевом носителе составляет лишь 3% чувствительности к моноксиду углерода. Проходящий через детектор поток пропускают при —196 °С через трубку, набитую оксидом кремния. Здесь моноксид углерода

поглощается носителем, в гелиевом потоке остается лишь водород. Водород через тонкие стенки трубки из палладиевого сплава диффундирует в поток азота. Второй детектор, для которого азот является эталонным газом, регистрирует концентрацию водорода. После окончания процесса термораспада ловушку с оксидом кремния прогревают до комнатной температуры, десорбированные газы через колонку со сферокарбом возвращают на первый детектор. Такая процедура дает возможность с высокой точностью определить содержание моноксида углерода и метана. Первая охлаждаемая ловушка нагревается затем до —78 °C, смесь десорбированных газов пропускается через колонку со сферокарбом с заданным изменением температуры носителя. Это дает возможность определить содержание диоксида углерода и легких углеводородов (C_1—C_3). Такая система позволяет регистрировать газовыделение со скоростями $2\cdot10^{-11}$ моль/с для моноксида углерода, $6\cdot10^{-10}$ моль/с для водорода и $3\cdot10^{-10}$ моль/с для углеводородов.

Реакцию распада карбонилов металлов, адсорбированных на оксидных носителях, приводящую к выделению водорода и моноксида углерода, можно представить в виде

$$M(CO)_n(abs) + m(\sigma\text{-}OH) \xrightarrow{\Delta} (\sigma\text{-}O^-)_m M^{m+} + m/2H_2 + nCO \qquad (1)$$

Выделение водорода обусловлено окислением металла. В этом процессе образуется, кроме того, небольшое количество углеводородов. Водород таким продуктам поставляется также поверхностными гидроксильными группами, которые в результате этого превращаются в оксидные ионы. Следовательно, суммарный баланс по водороду, содержащемуся в H_2 и углеводородах, позволяет вычислить среднюю «степень окисления» металла. Полученные значения хорошо совпадают со степенями окисления, определенными непосредственным титрованием кислородом [28], хотя точность определения степени окисления методом термораспада ниже и составляет лишь ±1—$\pm1{,}5$, в то время как метод кислородного титрования дает точность $\pm0{,}3$.

Температура T_m, соответствующая максимуму пика, зависит от скорости нагревания β в соответствии с уравнением

$$2\ln T_m - \ln\beta = E_d/RT_m + \ln(E_d/AR) \qquad (2)$$

где E_d — энергия активации распада, A — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная. E_d и A можно определить по зависимости $(2\ln T_m - \ln\beta) - 1/T$ для серии опытов, проведенных с различными скоростями нагревания [28]. Однако более точное значение может быть получено из выражения

$$A = kT_m/h \qquad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. В этом случае E_d определяется значением T_m и поэтому ошибка на порядок в значении A приводит к изменению значения E_d приблизительно на ± 2 ккал/моль [28].

4.3. Спектроскопические методы

К настоящему времени бо́льшая часть информации о природе нанесенных металлокомплексных катализаторов получена спектроскопическими методами. Эти методы можно назвать «спортивными», поскольку они дают только шанс на победу в виде правильного решения той или иной задачи. Это обязательно должно учитываться исследователем при интерпретации данных спектрального анализа, особенно для случая негомогенных субстратов, и чем больше различных данных будет получено для одного и того же образца в том же окружении, тем выше вероятность правильного описания катализатора. Краткая характеристика основных спектроскопических методов дана в табл. 1.

4.3.1. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектроскопия является наиболее широко распространенным методом исследования закрепленных металлокомплексных катализаторов благодаря сравнительной простоте интерпретации данных, а также относительной дешевизне и доступности ИК-спектрометров. Последнее обстоятельство означает также то, что по ИК-спектрам накоплено достаточно большое количество информации как о носителях, так и о самих металлокомплексах. Столь широкая инфраструктура данных позволяет довольно смело применять ИК-спектроскопию для исследований. Появление фурье-спектрометров стимулирует дальнейшее развитие этого метода, особенно применительно к объектам с относительно низкой концентрацией веществ [29]. Однако это усовершенствование приводит к повышению стоимости, а следовательно, и снижению доступности приборов. ИК-спектроскопия позволяет изучать как строение закрепленных катализаторов, так и происходящие на них каталитические реакции. Поскольку многие методики для исследования гетерогенных катализаторов применимы и для закрепленных металлокомплексов, отсылаем читателя к статье, подробно описывающей достижения ИК-спектроскопии в этой области [30а].

ИК-спектры могут быть записаны в режиме пропускания или отражения излучения. Первый более предпочтителен. Оксидные носители, например оксид кремния или алюминия, прессуют в прозрачные диски без наполнителя толщиной не-

Таблица 1. Характеристика спектроскопических методов

Спектроскопический метод	Доступность оборудования	Комментарии
ИК-спектроскопия	Легкодоступно	Вероятно, самый распространенный метод. Усовершенствование метода с использованием фурье-спектрометров значительно повышает его информативность, но сопровождается и значительным увеличением стоимости оборудования
Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектроскопия КР)	Промышленная аппаратура	Применяется довольно редко, поскольку только в исключительных случаях, например при наблюдении образования связей металл — металл, действительно имеет преимущества перед ИК-спектроскопией
Туннельная спектроскопия	Используется не очень широко, хотя аппаратура может быть изготовлена в лабораторных условиях	В принципе столь же информативна, как и ИК-спектроскопия. Дает те же самые данные, что ИК-спектроскопия и спектроскопия КР
УФ-спектрофотометрия и спектрофотометрия видимой части спектра	Легкодоступно	Из-за трудностей в интерпретации данных используется не очень широко
ЯМР	Спектрометры для исследования растворов легкодоступны. ЯМР-спектрометры высокого разрешения для исследования твердых тел в настоящее время освоены промышленностью	Ценность метода, несомненно, возрастает при использовании ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для исследования твердых тел
ЭПР	Широко распространено в исследовательских лабораториях	Позволяет обнаружить парамагнетизм, может быть полезен для определения расстояний между парамагнитными центрами
Мессбауэровская спектроскопия	Распространено не очень широко	Применяется для ограниченного числа металлов. Позволяет исследовать образцы при таких температуре, давлении и фазовом состоянии, при которых происходит исследуемый каталитический процесс
Масс-спектрометрия	Широко распространено	В настоящее время используется лишь для характеристики процесса функционализации
РФЭС	Довольно широко распространено	Широко применяется для исследований. Ограничением служит то обстоятельство, что образец исследуется в вакууме

Продолжение табл. 1

Спектроскопический метод	Доступность оборудования	Комментарии
EXAFS	В идеале для полной комплектации требуются синхротронные источники излучения	Вероятно, станет более популярным, поскольку позволяет исследовать твердые тела в кристаллическом состоянии, аморфные носители, а также растворы. Однако метод требует дорогостоящих источников рентгеновского излучения, что значительно ограничивает его применимость

сколько миллиметров. Толщина диска зависит от содержания закрепленного металлокомплекса. В каждой лаборатории имеются свои характерные особенности методик приготовления образцов, такие, как давление при прессовании и толщина образца. Однако в публикациях можно ознакомиться с типичными методиками приготовления образцов из оксида алюминия в виде пластинок [29, 31—34] и дисков толщиной до 1 см [35], оксида кремния [36] и оксида магния [36]. При прочих равных условиях прессования дисков предпочтительны малые нагрузки, поскольку эти условия предотвращают образование пустот между частицами катализатора. Образцы могут быть приготовлены также в виде суспензии в вазелиновом масле [37], а также в виде таблеток с галогенидами щелочных металлов. Суспензия готовится следующим образом. Катализатор насыпается «горкой» на специальное стекло, к нему постепенно прикапывают небольшое количество вазелинового масла или гексахлорбутадиена до смачивания образца, сверху накрывают вторым стеклом и осторожно сдавливают оба стекла так, чтобы образец оставался в центре. Этого легко добиться с более вязким вазелиновым маслом и труднее с менее вязким гексахлорбутадиеном. При определенной сноровке это удается. Стекла слегка зажимают в стандартном держателе. Такая методика может быть использована для записи спектров полимерных закрепленных катализаторов в тех случаях, когда полимер не удается измельчить в охлажденном состоянии (как правило, при помощи жидкого азота) или спрессовать в таблетки без нагревания, как в случае полипропилена [38].

ИК-спектры закрепленных на оксиде алюминия комплексов были получены нанесением образцов в виде суспензии в хлороформе на внутреннюю поверхность окошка газовой ячейки [39]. Однако эта методика приводит к сильному рассеянию излучения и необходимости регулировки щели в широких пределах для получения адекватных уровней сигнала.

Режим отражения относительно редко применяется в ИК-спектроскопии, хотя существуют работы, в которых проводились исследования в ближней ИК-области на промышленных отражательных спектрометрах [40] и в основном ИК-диапазоне при использовании специально сконструированных ячеек [41]. Отражение излучения, безусловно, способно давать информацию об объектах на поверхности материалов. Когда же исследуемые центры расположены в объеме образца, целесообразно работать в режиме пропускания.

Образцы для записи ИК-спектров металлокомплексных катализаторов, закрепленных на полистироле, готовили либо измельчением полимера при температуре жидкого азота или измельчением его в шаровой мельнице с последующим прессованием таблеток с KBr или полиэтиленом [42—44], либо в виде суспензии в вазелиновом масле [43]. Как уже отмечалось выше, полимеры, которые невозможно измельчить или спрессовать без нагревания (например, полипропилен), также готовятся в виде суспензии в вазелиновом масле [38].

Продемонстрируем подход, который использовали для изучения реакций, происходящих на полимерном закрепленном родиевом катализаторе карбонилирования метанола [45]. Катализатор готовили хлорметилированием пленки (толщиной 7 мкм) сополимера стирола с дивинилбензолом (содержание последнего составляло 5%). Затем полимер фосфинировали обработкой в $LiPPh_2$ и, наконец, закрепляли родиевые комплексы по реакции фосфинового обмена с $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$. Пленку катализатора подвешивали в нагреваемой газовой ячейке перпендикулярно пучку. Через ячейку пропускали смесь метанола, моноксида углерода, иодистого метила и гелия. Аналогичную смесь пропускали через эталонную ячейку, идентичную первой, но без катализатора. Выждав, пока реакция практически закончится и состав газов в обеих ячейках будет одинаков, записывали спектры, которые характеризуют пленку и химически связанные с ней реагенты [45—46]. Хотя в данном случае ячейки работали при атмосферном давлении, в принципе они могут использоваться при давлениях до 59 атм [47—49].

4.3.2. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектроскопия КР) [30б] дополняет ИК-спектроскопию в определении частот колебаний молекул высокой симметрии. Для молекул низкой симметрии, каковыми обычно являются закрепленные металлокомплексы, оба метода часто дают в основном одинаковую информацию. Широкая доступность ИК-спектрометров и относительный дефицит лазерных КР-спектрометров приводят к

тому, что в литературе имеется довольно мало публикаций с использованием этого метода, хотя преимущества спектроскопии КР перед ИК-спектроскопией неоспоримы. Слабая интенсивность спектров КР накладывает определенные ограничения на эти преимущества; такие ограничения снимаются при записи спектров в воде, но многие каталитические реакции, осуществляемые на закрепленных металлокомплексных катализаторах, проводятся в неводных средах. Другим преимуществом спектроскопии КР перед ИК-спектроскопией является возможность легко изучать колебания в низкочастотной области, характерные для связей металл — металл. Именно этим методом исследовали комплексы, образующиеся при нанесении $[Os_3(CO)_{12}]$ и $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ на γ-Al_2O_3 [50].

4.3.3. ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ [51]

Туннельная спектроскопия основана на явлении неупругого туннельного прохождения электронов через изоляционный барьер между двумя электродами, к которым приложено обратное смещающее напряжение. Вторая производная, $d^2I/d(eV)^2$, вольт-амперной характеристики туннельного перехода аналогична оптическому спектру. Поскольку $eV=h\nu$, ось абсцисс может быть проградуирована в волновых числах, обычно в диапазоне 240—4000 см$^{-1}$. В туннельной спектроскопии разрешены и наблюдаются переходы, активные в ИК-спектроскопии, спектроскопии КР и оптически запрещенные, поскольку симметрия молекул, адсорбированных на изолирующем слое, понижается [52]. Так как вероятности возбуждения переходов, активных в ИК и КР, одинаковы в туннельной спектроскопии, то этот метод является мощным инструментом исследования взаимодействия молекул субстрата с поверхностями.

4.3.4. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА [30в]

По ряду причин электронные спектры довольно редко используют для характеристики закрепленных металлокомплексных катализаторов. Многие исследуемые комплексы дают широкие полосы поглощения, связанные с переносом заряда, поэтому УФ-спектрофотометрия и спектрофотометрия видимой части спектра не являются чувствительными методами для определения природы каталитических центров. Даже в том случае, когда спектры поглощения чувствительны к природе и геометрии лигандного окружения металла, бывает трудно сделать точные выводы из-за наблюдаемого уширения полос поглощения. Кроме того, интерпретация электронных спектров

осложняется гетерогенной природой образцов. Для проведения исследований катализатор иногда готовят в виде таблеток, хотя в этом случае молярные коэффициенты поглощения, позволяющие производить отнесение полос, могут быть определены весьма приблизительно. Для получения спектров использовали также суспензии катализатора в вазелиновом масле или хлороформе [53], хотя эти жидкости способны лишь частично снизить рассеяние излучения. Полученные электронные спектры, как правило, сравнивают со спектрами гомогенных образцов.

4.3.5. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

ЯМР оказался наиболее продуктивным спектроскопическим методом для характеристики химических соединений. Раньше ЯМР высокого разрешения использовали только для изучения сигнала протонов, но создание фурье-спектрометров ЯМР позволяет легко регистрировать сигналы ядер ^{13}C и ^{31}P. Последние достижения радиоспектроскопии в области создания ЯМР-спектрометров высокого разрешения дают возможность исследовать в растворах практически все «ЯМР-активные» ядра [54]. Первоначально спектры ЯМР высокого разрешения могли быть получены лишь для растворов, когда быстрые изотропные движения ядра усредняют анизотропные взаимодействия, уширяющие резонансную линию твердых образцов. Поскольку закрепленные металлокомплексные катализаторы, как правило, нерастворимы, вначале ЯМР не столь активно использовали для их изучения, хотя и были публикации об исследованиях этим методом суспензий закрепленных полимерных катализаторов в соответствующих органических растворителях и даже в водных средах [55—57]. Так, спектры ЯМР на ядрах ^{31}P использовали для определения относительного количества свободных и координированных фосфиновых, а также фосфиноксидных группировок на фосфинированном сополимере стирола с 2% дивинилбензола. С этой целью проводили сравнение спектров набухшей в толуоле суспензии исходного образца и полимера, обработанного $[RhCl(\text{циклооктен})_2]_2$ [57]. Аналогично по спектру ЯМР на ядрах ^{31}P суспензии в толуоле определяли [58] наличие свободных и координированных фосфиновых групп в фосфинированном оксиде кремния, обработанном $[Rh(acac)(CO)_2]$. Однако для этих спектров характерно очень низкое разрешение.

Современные методы, такие, как эффективная развязка [59], кросс-поляризация [60] и вращение под магическим углом [61—64], позволяют получать спектры ЯМР высокого разрешения от изолированных ядер на твердых образцах в широком температурном интервале [65—67]. Последняя мето-

дика основана на том, что очень быстрое вращение твердого образца вокруг оси, наклоненной под углом 54°44′ (магический угол) к приложенному магнитному полю, может устранить многие источники уширения резонансной линии спектра ЯМР твердого образца; это способствует проявлению тонкой структуры спектра. Спин-гамильтониан дипольного взаимодействия пропорционален члену $3\cos^2\theta-1$, который равен нулю при $\theta=54°44'$, отсюда и возникает магический угол.

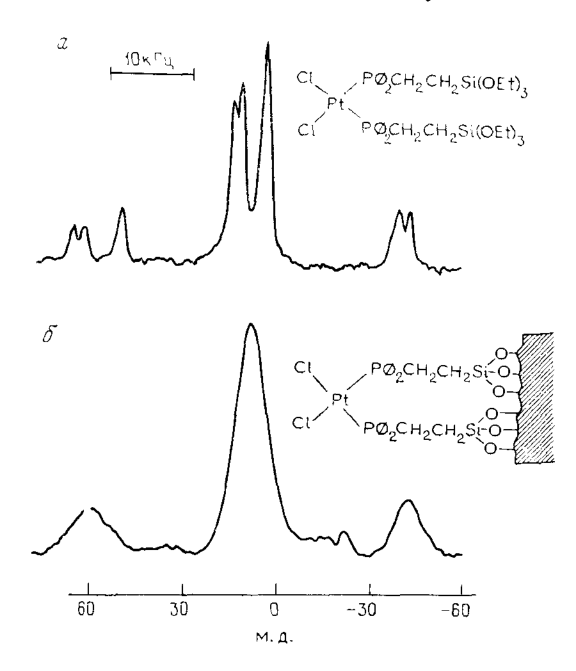


Рис. 1. Спектры ЯМР высокого разрешения (комбинация методов кросс-поляризации и вращения под магическим углом) ядер ^{31}P *цис*-$[PtCl_2\{Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3\}]_2$ исходных твердых комплексов (*а*) и комплексов, закрепленных на силикагеле (*б*) [69].

Возможности и ограничения комбинации методов кросс-поляризации и вращения под магическим углом (КП/МУВ) в спектроскопии ЯМР высокого разрешения для получения характеристик закрепленных металлокомплексных катализаторов можно проиллюстрировать рис. 1 и 2. На рис. 1, *а* представлен спектр *цис*-$[PtCl_2\{Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3\}_2]$, три центральные компоненты которого обусловлены наличием трех различных групп в окружении фосфора в монокристалле. Для этого комплекса, нанесенного на активированный силикагель, в спектре

наблюдается (рис. 1, *б*) лишь одна широкая линия поглощения ($\nu_{1/2} \approx 500$ Гц). Это уширение связано с сильным разупорядочением лигандного окружения для закрепленного комплекса. Сохранение *цис*-структуры иммобилизованного комплекса подтверждается сохранением разнесения пиков $^{195}Pt—^{31}P$ на 3633 Гц, в то время как это разнесение для *транс*-$[PtCl_2\{Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3\}_2]$, иммобилизованного на силика-

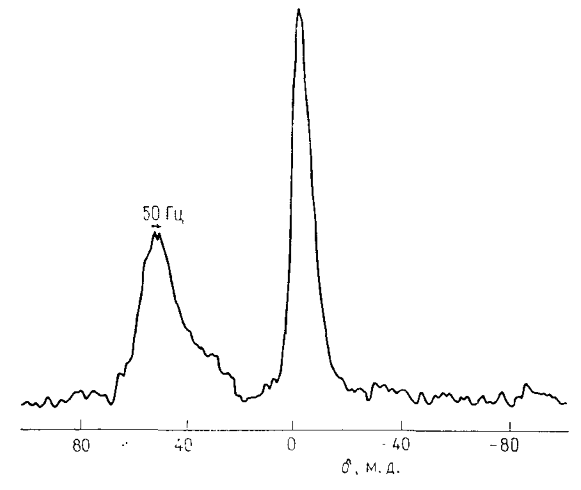


Рис. 2. Спектры ЯМР высокого разрешения (комбинация методов кросс-поляризации и вращения под магическим углом) ядер ^{31}P закрепленного металлокомплексного катализатора [Rh(Ⓟ—PPh₂)(acac)(CO)], где Ⓟ—PPh₂ — *п*-стирилдифенилфосфин, привитый к полипропилену под воздействием γ-излучения [70].

геле, много меньше и составляет 2656 Гц [68, 69]. На рис. 2 показан спектр ЯМР на ядрах ^{31}P закрепленного комплекса [Rh(Ⓟ—PPh_2)(acac)CO], где Ⓟ—PPh_2 — *п*-стирилдифенилфосфин, привитый к полипропилену под воздействием γ-излучения [70]. Сильное поглощение при —5,4 м. д. обусловлено некоординированными фосфиновыми группами, а широкая линия поглощения при +50 м. д. вызвана комплексами родия(I), поскольку *цис*-комплекс в твердом состоянии дает химический сдвиг +46,7 м. д. по отношению к 85%-ной фосфорной кислоте.

Комбинацию методов КП/МУВ в спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si применяли для изучения реакции взаимодействия

Me_3SiCl с силикагелем [71], которую можно использовать для удаления поверхностных гидроксильных групп (см. разд. 2.5). Спектр исходного образца выявил наличие трех различных группировок в окружении кремния (рис. 3, *а*); по мере прохож-

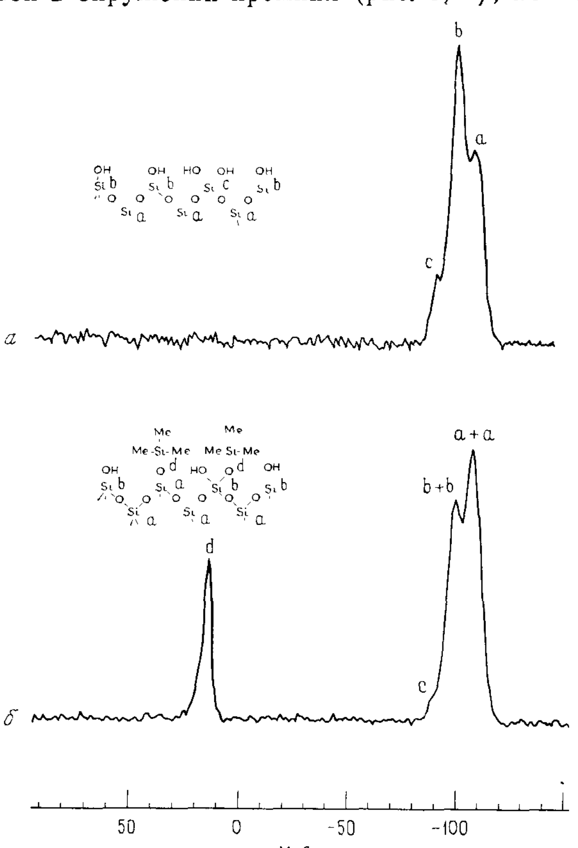


Рис. 3. Спектры ЯМР высокого разрешения (комбинация методов кросс-поляризации и вращения под магическим углом) ядер ^{29}Si силикагеля до (*а*) и после (*б*) взаимодействия с триметилхлорсиланом (ТМХС). Химические сдвиги выражены в м. д. относительно ТМХС. Бóльшие значения соответствуют меньшей степени экранирования [71].

дения реакции проявляется и четвертая ($—OSiMe_3$) поверхностная группировка (рис. 3, *б*) [71].

В работах [72, 73] представлены спектры ЯМР на протонах продукта взаимодействия оксида кремния и [Rh(аллил)$_2$]. Вообще разрешение в этих спектрах недостаточно для того, чтобы разделить η^1- и η^3-координированные аллилы, хотя в

самых удачных случаях наблюдали пики с шириной на полувысоте около 1,7 м. д.

4.3.6. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

ЭПР широко применяется для изучения различных закрепленных катализаторов, содержащих парамагнитные центры. **Этот метод используется** при наличии изолированных парамагнитных молекул или ионов, которые должны иметь один неспаренный электрон и не слишком большие и не слишком малые времена релаксации. В силу этого метод применим для решения совершенно определенных задач. Хотя степень информативности метода теоретически меняется от простого идентифицирования каких-либо парамагнитных центров до детального описания характера связи и ориентации поверхностного комплекса, на практике возможности его оказываются более ограниченными. Закрепленные металлокомплексные катализаторы дают суперпозицию спектров от всех возможных ориентаций спина по отношению к магнитному полю. Чтобы получить значимые данные, должна существовать возможность определения по спектрам ЭПР главных значений *g*-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия. Для анализа спектров ЭПР необходимо хорошее разрешение [30г].

ЭПР применяли для исследования комплексов Cu(II), закрепленных на поли-4-винилпиридине [74], полимерных хелатных аминах и основаниях Шиффа [53, 75], комплексов Co(II) на полимерах, модифицированных основаниями Шиффа [75] и фталоцианинами [76], комплексов Ti(IV) на сополимерах 4-винилпиридина с дивинилбензолом [77], на полиэтилене с привитым полиакрилонитрилом [78], комплексов V(IV) и Mo(V) на полиэтилене с привитым полиаллиловым спиртом [78]. Спиновые метки вводили в носитель с целью определения доступности функциональных групп и расстояния между закрепленными метками. Примеры таких спиновых меток даются реакциями [78—80]

(2)

аллил, $—CH_2N$, $TiCl_3$ + HO—(Me, Me, N—O•, Me, Me) ⟶

⟶ аллил, $—CH_2N$, $TiCl_2$ (O—(Me, Me, N—O•, Me, Me)) + HCl (3)

—N(N) + CoL·2MeOH ⟶ CoL (—N) ·MeOH + MeOH

1 2

+ —N(N)

CoL (—N(N))$_2$ + MeOH (4)

3

F F B O O Ph Ph N N Co(II) N N Ph Ph O O B F F

4

Спектр радикала 2 состоит из трех линий сверхтонкого расщепления, а спектр радикала 3 — из пяти. Отсутствие дипольного взаимодействия между радикалами 4 указывает на изолированное распределение парамагнитных центров на носителе [80]. Наличие такого взаимодействия определенным образом изменяет вид спектра и может быть использовано для определения эффективных расстояний между парамагнитными центрами [79, 81].

4.3.7. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Мессбауэровская, или ядерная гамма-резонансная (ЯГР), спектроскопия является ценным методом исследования нанесенных металлокомплексных катализаторов [30д, 82], несмотря на ограниченное число ионов металлов, пригодных для этих целей (рис. 4). Вследствие того что ЯГР-спектроскопия имеет исклю-

						Fe		Ni		Zn		Ge				Kr
					Tc	Ru						Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
			Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Th	Pa	U	Np		Am									

Рис. 4. Изотопы, активные в мессбауэровской спектроскопии.

чительно высокую разрешающую способность, достигающую $1 \cdot 10^{-14}$ энергии перехода между ядерными уровнями, она позволяет регистрировать с высокой точностью слабые взаимодействия ядра с ближайшим электронным окружением. Многие из изотопов, которые можно наблюдать в мессбауэровской спектроскопии, могут анализироваться в виде микрокристаллов при температуре и давлении, соответствующим реальным условиям работы катализатора. Таким образом, этим методом могут быть получены уникальные данные о химическом состоянии закрепленного металлокомплекса в процессе катализа.

Хотя бóльшая часть имеющихся публикаций относится к железу [75, 83, 84], ЯГР-спектроскопия использовалась также для исследования химической природы и валентного состояния закрепленных рутениевых комплексов [85]. Особый интерес представляют исследования комплексов железа(II) на полимерном носителе, модифицированном основаниями Шиффа, поскольку метод позволяет легко идентифицировать степень окисления железа [75].

4.3.8. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Широкому применению масс-спектрометрии в исследовании закрепленных металлокомплексных катализаторов препятствует нелетучесть этих объектов. Однако прямой бомбардировкой образца нам удалось показать [86], что в процессе γ-радиационной прививки 4-винилпиридина к полипропилену на активном центре полимерной цепи вырастает олигомерная цепочка из нескольких звеньев 4-винилпиридина (**5**). Масс-спектрометрия использовалась также для определения степени функционали-

$$-[CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(CH_2-CH(C_5H_4N)-CH_2-CH(C_5H_4N)-CH_2-CH(C_5H_4N)]-)-CH_2-CH(CH_3)]-$$

5

зации полистирола по бензольному кольцу [87]. Было показано, что низкомолекулярные фрагменты ($m/z < 150$) не подходят для этой цели, поскольку в указанном диапазоне масс одинаковые фрагменты могут образовываться различными способами. Этот метод можно с успехом применять для исследования процесса бромирования полистирола, так как точность, с которой определяется степень бромирования, составляет 3% и сравнима с точностью микроанализа (2%). Безуспешными оказались попытки определения степени функционализации полистирола группировками — PPh_2, поскольку пики, соответствующие фрагментам, содержащим —PPh_2, либо намного интенсивнее, либо могут иметь те же значения масс, что и бромсодержащие фрагменты. Однако степень фосфинирования может быть определена сравнением степени бромирования полистирола до и после реакции с дифенилфосфидом лития. Попытки изучения нанесенных на фосфинированный полистирол комплексов переходных металлов пока дали мало результатов [87].

4.3.9. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), известная также как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА, ESCA), с момента разработки этого метода широко применяется для исследования закрепленных металлокомплексных катализаторов [30е, 88]. РФЭС позволяет определять энергии связи электронов внутренних оболочек всех элементов, исключая водород и гелий [89], и по типу информа-

ции соответствует спектроскопии фотоэлектронов, возбужденных УФ-излучением, которая дает возможность определять потенциалы ионизации в газах [90].

Возможность регистрировать химические превращения, происходящие в поверхностных слоях катализатора, и проводить количественный анализ относительного содержания на поверхности практически всех элементов свидетельствует, таким образом, об уникальности метода. Высокая поверхностная чувствительность РФЭС обусловлена тем, что глубина слоя, с которой выбиваются электроны, обладающие кинетической энергией до 1,5 кэВ, составляет ~20 Å. Следует, однако, отметить, что с помощью метода РФЭС можно определять достоверно лишь относительные значения концентрации элементов для серии родственных катализаторов и очень редко абсолютные. Это связано с целым рядом факторов, влияющих на интенсивность сигнала. К ним относятся, например, сечение фотоэмиссии, атомный номер и химическое состояние атома, глубина сканирования, ориентация образца относительно щели коллектора, шероховатость и геометрия поверхности, распределение металлокомплексов по глубине образца, фазовая однородность и количество примесей. Одним из ограничений метода РФЭС является то, что исследуемые образцы должны вакуумироваться до 10^{-8} мм рт. ст.; это делает невозможным исследование образца *in situ*. Другое ограничение связано с тем, что рентгеноэлектронные спектры закрепленных комплексов родия осложняются фоторазложением комплексов и наложением на спектр 3*d*-оболочки родия пика неупругого рассеяния электронов 1*s*-оболочки углерода, а также различных пиков от других элементов [91].

РФЭС применялся для исследования большого числа закрепленных катализаторов [92]: MoO_x, закрепленного на β-TiO_2 — катализатора метатезиса [93], $[W(\pi\text{-}C_4H_7)_4]$ на оксиде кремния [94], аминорутениевых комплексов на цеолитах типа Y [95], комплексов кобальта на полимерах и оксиде алюминия [96, 97], $[Rh_6(CO)_{16}]$ на оксиде алюминия [98], родий(I)фосфиновых комплексов на оксидах кремния и алюминия [99, 100], комплексов родия на фосфинированном полистироле и полиаминах [101], $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ на полиамидах [102] и палладиевых (II) комплексов на фосфинированных [103, 104] и аминированных [105, 106] носителях. Метод РФЭС может быть использован для изучения распределения закрепленных металлокомплексов на поверхности носителя [106]. Исследование взаимодействия $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ с полиамидами показало, что хлорные лиганды остаются координированными родием(I), поскольку пик Cl_{2p} с энергией связи электронов 196,5 эВ в рентгеноэлектронном спектре закрепленного комплекса сдвигается только до

величины 196,6 эВ [102]. Спектры комплекса $[Rh(PPh_3)_2 \cdot (CO)Cl]$, нанесенного на оксиды кремния и алюминия и выдержанного под давлением моноксида углерода, показали, что исходным комплексом на оксиде кремния является $[Rh(PPh_3)(CO)_2Cl]$, причем при воздействии CO образуется димерная форма. Исходными комплексами на оксиде алюминия оказываются четырех- и пятикоординационные дикарбонилы, которые под действием CO образуют две различные димерные формы [100]. Метод РФЭС позволил разрешить спорный вопрос: сопровождается ли взаимодействие $[Rh_6(CO)_{16}]$ с оксидом алюминия фрагментацией, связанной с частичным окислением, или нет. Выяснилось, что нет: шестиядерные кластеры Rh_6 сохраняются [98]. РФЭС использовали также для того, чтобы проследить за хлорметилированием полистирола (по пику Cl_{2p}), последующим фосфинированием (по полному или частичному исчезновению пика Cl_{2p} и появлению пика P_{2p}) и, наконец, за реакцией с комплексом родия(I) (по пику $Rh_{2p_{3/2}}$) [107].

Несмотря на все преимущества РФЭС, не следует относиться к этому методу как и исключительному и универсальному. Так, химическим восстановлением бензохинона гораздо проще было показать, что зеленый продукт, образующийся при взаимодействии $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ с фосфинированным полистиролом, включает палладий(0) [104].

4.3.10. ИЗУЧЕНИЕ ПРОТЯЖЕННОЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ (EXAFS)

Методом EXAFS [108] изучают локальное окружение отдельных атомов. Он применим к исследованию растворов, аморфных и кристаллических твердых тел и поэтому удобен для изучения закрепленных металлокомплексных катализаторов [109—111]. Для метода необходим интенсивный источник монохроматического рентгеновского излучения. В этом отношении идеальным является синхротронный источник [112]. При поглощении рентгеновского фотона электроном *K*-оболочки отдельного атома происходит эмиссия электрона. Этот процесс равноценен распространению от атома сферических волн. На атомах ближайшего окружения эти волны будут частично отражаться и интерферировать с первой волной. Суммарная интерференция на ядре поглощающего атома будет изменять сечение поглощения γ-кванта. В результате возникает резкий порог, соответствующий минимуму энергии, необходимой для возбуждения *K*-электронов. Тонкая структура, простирающаяся от минимума на несколько сот электронвольт, обусловлена кратным уменьшением длины волны за счет образования дополнительных узлов в интерференционной картине. С помощью фурье-

преобразования тонкой структуры можно получить значения межъядерных расстояний с точностью около $\pm0{,}01$ Å.

Методом EXAFS изучали природу комплексов $[Rh(PPh_3)_3X]$, где X=Cl, Br, на фосфинированном полистироле. Оказалось, что на этом полимере со степенью сшивания 2% образуется в основном комплекс димерной структуры $[Rh(PPh_3)_2X]_2$. При закреплении этого комплекса на полимере со степенью сшивания 20% образуется главным образом комплекс состава $[Rh(PPh_3)_3X]$ [113—115]. Методом EXAFS исследовали также природу образующихся комплексов при закреплении триядерных осмиевых кластеров на оксиде алюминия и сульфированном оксиде кремния [116]. Несомненно, в будущем, несмотря на редкость синхротронных источников, появится много работ, выполненных методом EXAFS, поскольку он не что иное, как мост, переброшенный через границу раствор — твердое тело [117—121]. Чувствительность этого метода может быть увеличена на несколько порядков при регистрации рентгенолюминесценции.

4.4. Электронная микроскопия

Электронная микроскопия, особенно дополненная электронным микрозондом, дает широкие возможности для изучения распределения связанных комплексов в объеме полимера-носителя [123, 124]. Основная проблема этого метода заключается в приготовлении образцов. Удобная методика предложена в работе [124]: шарики полистирола заливают эпоксидной смолой и затем микротомом делают срезы толщиной 7—10 мкм. На основе анализа на содержание фосфора и закрепленного родия методом электронного микрозонда авторы работы [125] заключили, что при обработке дифенилфосфидом лития хлорметилированного по методу Пеппера сополимера стирола с дивинилбензолом (2%) фосфинирование происходит равномерно во всем объеме полимерных шариков диаметром 300—700 мкм. При закреплении на этих полимерах комплексов $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и $[Rh(\text{циклооктен})_2Cl]_2$ первоначально координация родия происходит в приповерхностном слое. При избытке закрепляемого соединения и достаточно большом времени реакции иммобилизация металлокомплекса происходит во всем объеме полимера-носителя [124]. Однородность фосфинирования зависит от степени сшивания и размера пор в полистироле. Большие поры ($\sim$1300 Å) обеспечивают равномерное фосфинирование, тогда как поры малого диаметра ($<$50 Å) в значительной мере ограничивают проникновение реагентов [126].

Электронная микроскопия применялась для исследования взаимодействия небольших кластерных комплексов $[Ir_4(CO)_{12}]$ с фосфинированным оксидом кремния. При этом образуются

закрепленные кластерные комплексы состава $[Ir_4(CO)_{14}(\{Si\}\cdot\cdot(CH_2)_3PPh_2]$, имеющие диаметр около 6Å [127]. Удалось показать, что в этом случае не происходит агрегации кластеров. Аналогичным способом с помощью электронной микроскопии изучали агрегацию комплексов ацетилацетоната никеля при закреплении на привитом к сополимеру этилена с пропиленом поли-4-винилпиридине [128—130].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Seymour R. B.*, Introduction to Polymer Chemistry, McGraw-Hill, New York, Chs. 3 and 12, 1971.
2. *Billmeyer F. W.*, Textbook of Polymer Science, Wiley-Interscience, New York, Third Edition, 1979. (Имеется перевод 1-го издания: *Бильмейер Ф.* Введение в химию и технологию полимеров. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958.)
3. *Boehm H. P.*, Adv. Catal., **16**, 179 (1966).
4. *Ballard D. G. H.*, Adv. Catal., **23**, 263 (1973).
5. *Филоненко Г. В., Гриненко С. Б., Лысова Н. Н.* — В сб.: Катализ и катализаторы. — Киев: 1980, № 18, с. 98.
6. *Down J. L., Gorsuch T. T.*, Analyst, **92**, 398 (1967).
7. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Organomet. Chem., **231**, 369 (1982).
8. *Gorsuch T. T.*, The Destruction of Organic Matter, Pergamon Press, New York, 1970.
9. *Bramstedt W. R., Harrington D. E., Andrews K. N.*, Talanta, **24**, 665 (1977).
10. *Pajares J. A., Reyes P., Oro L. A., Sariego R.*, J. Mol. Catal., **11**, 181 (1981).
11. *Potter N. M.*, Anal. Chem., **50**, 769 (1978).
12. *Rericha R., Vitek A., Kolihova D., Sychra V., Sir Z., Hetflejs J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **44**, 3183 (1979).
13. *Chiricosta S., Cum G., Gallo R., Spadaro A., Vitarelli P.*, At. Spectrosc., **3**, 185 (1982).

13a. См. [12].

14. *Leoni L., Braca G., Sbrana G., Gianetti E.*, Anal. Chim. Acta, **80**, 176 (1975).
15. *Hulett L. D., Dunn H. W., Tartar J. G.*, J. Radioanal. Chem., **43**, 541 (1978).
16. *Steele E. L., Meincke W. W.*, Anal. Chim. Acta, **26**, 269 (1962).
17. *Cambell K. C., Reid J. W., Gibbons D.*, Radiochem. Radioanal. Lett., **16**, 283 (1974).
18. *McGinley J. R., Schweikert E. A.*, J. Radioanal. Chem., **16**, 385 (1973).
19. *Determann H., Brewer J. E.*, in: Chromatography, Ed. E. Heftmann, Van Nostrand Reinhold, New York, Chapter 14, 1975.
20. *Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D.*, Modern Size-Exclusion Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 1979.
21. *Kremmer T., Boross L.*, Gel Chromatography, John Wiley, Chichester, 1979.
22. *Heitz W., Michels R.*, Angew. Chem. Int. Ed., **11**, 298 (1972).
23. *Brenner A., Hucul D. A.*, Prepr., Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc., **22**, 1221 (1977).
24. *Brenner A., Hucul D. A., Hardwick S. J.*, Inorg. Chem., **18**, 1478 (1979).
25. *Thomas T. J., Hucul D. A., Brenner A.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **192**, 267 (1982).
26. *Falconer J. L., Schwarz J. A.*, Catal. Rev. Sci. Eng., **25**, 141 (1983).

27. *Matrana B. A.*, Diss. Abs., **B43**, 1841 (1982).
28. *Brenner A., Burwell R. L.*, J. Catal., **152**, 353 (1978).
29. *Deeba M., Gates B. C.*, J. Catal., **67**, 303 (1981).
30. *Delgass W. N., Haller G. L., Kellerman R., Lunsford J. H.*, Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, 1979: а) Chapter 2; б) Chapter 3; в) Chapter 4; г) Chapter 6; д) Chapter 5; е) Chapter 8.
31. *Knözinger H., Stolz H., Bühl H., Clement G., Meye W.*, Chem. Ing. Tech., **42**, 548 (1970).
32. *Knözinger H.*, Acta Cient. Venez., **24** (Suppl. 2), 76 (1973).
33. *Kuzusaka A., Howe R. F.*, J. Mol. Catal., **9**, 183 (1980).
34. *Olsthoorn A. A., Moulijn J. A.*, J. Mol. Catal., **8**, 147 (1980).
35. *Olsthoorn A. A., Boelhouwer C.*, J. Catal., **44**, 197 (1976).
36. *Scurrell M. S.*, J. Mol. Catal., **10**, 57 (1980).
37. *Luchetti A., Wieserman L. F., Hercules D. M.*, J. Phys. Chem., **85**, 549 (1981).
38. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., **16**, 363 (1982).
39. *Smith G. C., Chojnacki T. P., Dasgupta S. R., Iwatate K., Watters K. L.*, Inorg. Chem., **14**, 1419 (1975).
40. *Anderson J. H.*, J. Catal., **28**, 76 (1973).
41. *Yates J. T., King D. A.*, Surface Sci., **30**, 601 (1972).
42. *Bonds W. D., Brubaker C. H., Chandrasekaran E. S., Gibbons C., Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 2128 (1975).
43. *Andersson C., Larsson R.*, J. Catal., **81**, 179 (1983).
44. *Sosinsky B. A., Kalb W. C., Grey R. A., Uski V. A., Hawthorne M. F.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 6768 (1977).
45. *Jarrell M. S., Gates B. C.*, J. Catal., **40**, 255 (1975).
46. *Thornton R., Gates B. C.*, J. Catal., **34**, 274 (1974).
47. *Whyman R.*, in: Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy, Ed. R. G. J. Miller, Heyden and Sons, London, Second Edition, p. 149, 1972.
48. *King D. L.*, J. Catal., **61**, 77 (1980).
49. *Penninger J. M. L.*, J. Catal., **56**, 287 (1979).
50. *Deeba M., Streusand B. J., Schrader G. L., Gates B. C.*, J. Catal., **69**, 218 (1981).
51. *Weinberg W. H.*, Vib. Spectra structure, **11**, 1 (1982).
52. *Kirtley J. R., Scalapino D. J., Hansma P. K.*, Phys. Rev., **B14**, 3177 (1976).
53. *Shields G. D., Boucher L. J.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1341 (1978).
54. *Davies J. A.*, in: The Chemistry of the Metal Carbon Bond, Eds. F. R. Hartley, S. Patai, Wiley, Chichester, Vol. 1, Chapter 21, 1982.
55. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 1807 (1974).
56. *Shinoda S., Saito Y.*, Inorg. Chim. Acta, **63**, 23 (1982).
57. *Граббс Р. и др.* — В кн.: Металлоорганические полимеры. Пер. с англ./Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.
58. *Shinoda S., Nakamura K., Saito Y.*, J. Mol. Catal., **17**, 77 (1982).
59. *Schaefer J., Stejskal E. D.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 1031 (1976).
60. *Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S.*, J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
61. *Andrew E. A.*, Progr. Nucl. Mag. Reson. Spectrosc., **8**, 1 (1971).
62. *Schaefer J., Stejskal E. O., Buchdahl R.*, Macromolecules, **10**, 384 (1977).
63. *Andrew E. R.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A299**, 505 (1981).
64. *Andrew E. R.*, Int. Revs. in Phys. Chem., **1**, 195 (1981).
65. *Fleming W. W., Fyfe C. A., Kendrick R. D., Lyerla J. R., Vanni H., Yannoni C. S.*, Am. Chem. Soc., Symp. Ser., **142**, 194 (1980).
66. *Fyfe C. A., Bemi L., Childs R., Clark H. C., Curtin D., Davies J. A., Drexler D., Dudley R. L., Gobbi G. C., Hartman J. S., Hayes P., Klinowski J., Lekinski R. E., Lock C. J. L., Paul I. C., Rudin A., Tchir W., Thomas J. M., Wasylichen R. E.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A305**, 591 (1982).

67. *Clark H. C., Davies J. A., Fyfe C. A., Hayes P. J., Wasylichen R. E.*, Organometallics, **2**, 197 (1983).
68. *Bemi L., Clark H. C., Davies J. A., Drexler D., Fyfe C. A., Wasylichen R. E.*, J. Organomet. Chem., **224**, C5 (1982).
69. *Bemi L., Clark H. C., Davies J. A., Fyfe C. A., Wasylichen R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 438 (1982).
70. См. [38].
71. *Sindorf D. W., Maciel G. E.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 4263 (1981).
72. *DeCanio S. J., Foley H. C., Dybowski C., Gates B. C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1982**, 1372.
73. *Foley H. C., DeCanio S. J., Tau K. D., Chao K. J., Onuferko J. H., Dybowski C., Gates B. C.*, J. Am. Chem. Soc., **105**, 3074 (1983).
74. *Kokorin A. I., Zamaraev K. I.*, Proc. 17th Int. Coord. Chem. Conf., Hamburg, 1976, p. 238.
75. *Drago R. S., Gaul J., Zombeck A., Straub D. K.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 1033 (1980).
76. *Zwart J., Van Wolput J. H. M. C.*, J. Mol. Catal., **5**, 235 (1979).
77. *Chimura Y., Beppu M., Yoshida S., Tarama K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, 691 (1977).
78. *Dyachkovskii F. S., Pomogailo A. D.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **68**, 97 (1981).
79. *Dyachkovskii F. S., Pomogailo A. D., Bravaya N. M.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **18**, 2615 (1980).
80. *Drago R. S., Gaul J. H.*, Inorg. Chem., **18**, 2019 (1979).
81. *Кокорин А. И.* Автореф. дисс. канд. хим. наук. — М.: ИХФ АН СССР, 1973.
82. *Джонс У.* — В кн.: Методы исследования катализаторов. Пер. с англ./ Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. — М.: Мир, 1983, гл. VIII.
83. *Lund C. R. F., Dumesic J. A.*, J. Phys. Chem., **85**, 3175 (1981).
84. *Lazar K., Schay Z., Guczi L.*, J. Mol. Catal., **17**, 205 (1982).
85. *Clausen C. A., Good M. L.*, Mössbauer Effect Methodol., **10**, 93 (1976); Chem. Abs., **91**, 112958 (1979).
86. *Hartley F. R., McCaffrey D. J. A., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Organomet. Chem., **206**, 347 (1981).
87. *Coville N. J., Nicolaides C. P.*, J. Organomet. Chem., **219**, 371 (1981).
88. *Эдмондс Т.* — В кн.: Методы исследования катализаторов. Пер. с англ./ Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. — М.: Мир, 1983, гл. III.
89. *Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlsson S.-E., Lindgren I., Lindberg B.*, Nova Acta Regiae Sci. Ups. **20**, 4 (1967).
90. *Turner D. W., Baker A. D., Baker C., Brundle C. R.*, Molecular Photoelectron Spectroscopy; a Handbook of He 584 Å Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1970.
91. *Lars S., Andersson T.*, J. Microscop. Spectrosc. Electron, 7, 159 (1982).
92. *Ho F. F.-L.*, Chem. Anal., **63**, 135 (1982).
93. *Tanaka K., Miyahara K., Tanaka K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **54**, 3106 (1981).
94. *Shulga Yu. M., Startsev A. A., Ermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Borod'ko Yu. G.*, React. Kinet. Catal. Lett., **6**, 377 (1977).
95. *Patel M. D.*, Diss. Abs., **B42**, 1882 (1981).
96. *Ивлева И. Н., Помогайло А. Д., Ечмаев С. Б., Иоффе М. С., Голубева Н. Д., Бородько Ю. Г.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1282.
97. *Howalla M., Delmon B.*, Appl. Catal., **1**, 285 (1981).
98. *Andersson S. L. T., Watters K. L., Howe R. F.*, J. Catal., **69**, 212 (1981).
99. *Lamalle S., Mortreux A., Evrard M., Petit F., Grimblot J., Bonnelle J. P.*, J. Mol. Catal., **6**, 11 (1979).

100. *Hercules D. M.*, Report ARO-14839.3-C (1980); Chem. Abs., **94**, 163248 (1981).
101. *Uematsu T., Hashimoto H.*, Kogakubu Kenkyu Hokoku, **33**, 99 (1981); Chem. Abs., **96**, 110836 (1982).
102. *Kim T. H., Rase H. F.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **15**, 249 (1976).
103. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ждан П. А., Низовский А. И., Шепелин А. П., Мороз Е. М., Богданов С. П., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1247.
104. *Andersson C., Larson R.*, J. Catal., **81**, 194 (1983).
105. *Terasawa M., Sano K., Kaneda K., Imanaka T., Teranishi S.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1978**, 650.
106. *Wang D., Li Y., Jiang Y.*, Cuihua Xuebao, **3**, 78 (1982); Chem. Abs., **97**, 169666 (1982).
107. *Ho F. F. L.*, in: Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Eds. H. Windawi, F. F. L. Ho, Wiley, New York, p. 135, 1982.
108. *Teo B. K., Joy D. C.* (Eds.), EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications, Plenum Press, New York, 1980.
109. *Джойнер Р.* — В кн.: Методы исследования катализаторов. Пер. с англ./Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. — М.: Мир, 1983, гл. XIII.
110. *Петтифер Р.* — В кн.: Методы исследования катализаторов. Пер. с англ./Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. — М.: Мир, 1983, гл. XV.
111. *Stults B. R., Friedman R. M., Koenig K., Knowles W.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 3235 (1981).
112. *Munro I. H.*, Chem. in Britain, **15**, 330 (1979).
113. *Reed J., Eisenberger P., Teo B.-K., Kincaid B. M.*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 2375 (1978).
114. *Reed J., Eisenberger P., Teo B.-K., Kincaid B. M.*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 5217 (1977).
115. *Reed J., Eisenberger P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1977**, 628.
116. *Cook S. L., Evans J., Greaves G. N.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1983**, 1287.
117. *Stults B. R., Friedman R. M., Knowles W. S., Koenig K., Lytle F. W., Greegor R. B.*, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Report, **9**, 52 (1978).
118. *Garmendia J., Lieto J., Rafalko J., Katzer J., Sayers D., Gates B.*, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Report, **9**, 46 (1978).
119. *Greegor R. B., Lytle F. W., Chin R. L., Hercules D. M.*, J. Phys. Chem., **85**, 1232 (1981).
120. *Gallezot P., Weber R., Betta R. D., Boudart M.*, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Report, **9**, 44 (1978).
121. *Кокс А.* — В кн.: Методы исследования катализаторов. Пер. с англ./Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. — М.: Мир, 1983, гл. XIV.
122. *Jaklevic J., Kirby J. A., Klein M. P., Robertson A. S.*, Solid State Commun., **23**, 679 (1977).
123. *Szymura J., Paryjaczak T.*, Wiad. Chem., **32**, 175 (1978); Chem. Abs., **89**, 65924 (1978).
124. *Grubbs R. H., Sweet E. M.*, Macromolecules, **8**, 241 (1975).
125. *Pepper K. W., Paisley H. M., Young M. A.*, J. Chem. Soc., **1953**, 4097.
126. *Tatarsky D., Kohn D. H., Cais M.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **18**, 1387 (1980).
127. *Castrillo T., Knözinger H., Wolf M., Tesche B.*, J. Mol. Catal., **11**, 151 (1981).
128. *Кабанов В. А., Литвинов И. А., Буданцева Т. В., Сметанюк В. И.* — ДАН СССР, 1982, т. 262, с. 1169.
129. *Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Кабанов В. А.* — Деп. ВИНИТИ, № 3879—80 деп., 1980.
130. *Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Плужнов В. А., Сметанюк В. И., Кабанов В. А.* — Деп. ВИНИТИ, № 3880—80 деп., 1980.

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКРЕПЛЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

5.1. Введение

В настоящей главе мы кратко остановимся на практических аспектах применения закрепленных металлокомплексных катализаторов. Эта глава является как бы предисловием к гл. 6—10, в которых будут рассмотрены конкретные каталитические реакции.

Если сравнивать действие гомогенных и закрепленных металлокомплексных катализаторов, то можно выделить последовательность процессов, протекание которых будет затруднено в случае гетерогенной системы:

1. Массоперенос реагентов из объема раствора к поверхности каталитической частицы.
2. Диффузия реагентов с поверхности к активным центрам.
3. Протекание самой каталитической реакции.
4. Диффузия продуктов от активного центра к поверхности каталитической частицы.
5. Массоперенос продуктов с поверхности в объем растворителя.

Любая из этих пяти стадий в принципе может быть лимитирующей. Скорость лимитирующего процесса можно изменять, варьируя условия реакции, такие, как температура, давление, природа растворителя, скорость перемешивания и т. д. Подобным образом можно влиять на специфичность действия катализатора, способствуя реакции с каким-либо одним субстратом, если он находится в смеси с другими.

Для быстрых каталитических реакций в случае очень активных катализаторов массоперенос реагентов к поверхности катализатора будет лимитирующей стадией [1, 2]. Общий способ интенсификации массопереноса — это увеличение скорости перемешивания или встряхивания реакционной смеси [3—5]. Необходимым условием любого кинетического исследования является такой режим работы, в котором массоперенос не будет лимитирующей стадией. Поэтому на первой стадии необходимо провести исследование зависимости скорости реакции от скорости перемешивания или встряхивания реакционной смеси, а затем работать при скорости перемешивания, большей того значения, при котором скорость каталитической реакции не

зависит от скорости перемешивания. Если процесс происходит в неподвижном слое в реакторе непрерывного действия, то в этом случае нет параметра, эквивалентного скорости перемешивания, хотя и скорость потока, и конструкция реактора влияют на характерное время пребывания молекулы реагента на поверхности каталитической частицы [6]. Кроме того, скорость массопереноса в среде может сильно возрастать при переходе от режима неподвижного слоя к псевдоожиженному [7, 8].

Влияние скорости диффузии реагентов в объеме носителя на истинную скорость процесса определяется размерами диффузионного слоя [9, 10]. Так, если скорость диффузии меньше скорости реакции, происходящей на активном центре, то эффективная скорость процесса будет определяться размерами частиц катализатора. Путем измельчения частиц иногда можно определить тот их размер, ниже которого этот параметр не будет влиять на общую скорость процесса [11]. При таком подходе необходимо учитывать концентрацию реагента в случае жидкости или парциальное давление в случае газа. Чем выше концентрация или парциальное давление, тем больше значение размера частиц, начиная с которого диффузия является лимитирующей стадией.

Те же самые критерии, по которым оценивалось влияние стадий 1 и 2, применяют и к стадиям 4 и 5, учитывающим диффузию и массоперенос продуктов реакции от активных центров. В идеале скорость процесса должна лимитироваться скоростью самой каталитической реакции, а не одним из процессов 1, 2, 4, 5 или их комбинацией, которые, однако, можно использовать для повышения специфичности действия катализатора.

5.2. Оптимизация условий

Для того чтобы оптимизировать скорость и специфичность какой-либо конкретной каталитической системы, необходимо учитывать множество факторов: растворитель, температуру, давление (для газов), скорость перемешивания, размер частиц, природу носителя (полимерный или неорганический), степень сшивания (для полимеров, где этот процесс возможен), размер пор (для неорганических носителей), число донорных групп (L) на носителе, распределение донорных групп на носителе (либо в объеме, либо в полостях), природу металла и лигандного окружения, отношение донорных групп (L) к металлу, природу и концентрацию добавок.

Полная оптимизация процесса по всем переменным представляет очень сложную задачу, требующую невероятных усилий. Матричный подход Плакетта — Бермана [12, 13] — наибо-

лее экономичный путь к решению этой проблемы. Для оптимизации эксперимента с 15 переменными таким образом, чтобы каждая переменная варьировалась по двум уровням — высокому (+) и низкому (—), а остальные 14 переменных оставались постоянными, потребуется выполнить 2^{15}, или 32 768, экспериментов. Однако с помощью матричного подхода число экспериментов для оптимизации процесса с n переменными может быть сведено к $n+1$*. Схема проведения этих 16 экспериментов для процесса с 15 переменными приведена в табл. 1. Последовательность постановки экспериментов дается в столбце «случайный порядок».

Наблюдая за переменной A, можно убедиться, что в течение 16 опытов 8 раз она находится на высоком уровне и 8 раз на низком. Это справедливо и для остальных 14 переменных. Эффект данной переменной A (E_A) есть просто разность между средней величиной отклика системы по 8 опытам, в которых A принимает бо́льшие значения (R при «+»), и средней величиной отклика по 8 опытам с меньшими значениями A (R при «—») согласно уравнению

$$E_A = (R \text{ при } «+»)/8 - (R \text{ при } «-»)/8 \qquad (1)$$

Хотя это и представляется разумным, тем не менее возникает вопрос: каким образом оказывается возможным выделить эффект одной переменной, когда все остальные также изменяются? При рассмотрении табл. 1, можно заметить, что в тех опытах, когда переменная A находится на высоком уровне, переменная B четырежды велика и четырежды мала. То же при 8 меньших значениях A. Таким образом, эффект переменной B на отклик системы при изменении A исчезает. То же и для переменных C—O. Могущество матричного подхода Плакетта — Бермана в том и состоит, что он позволяет легко получать результаты, математически и численно эквивалентные данным полного многофакторного регрессионного анализа.

Метод Плакетта — Бермана может быть усовершенствован для определения доверительных интервалов эффектов каждой переменной. Это осуществляется введением некоторых незначимых переменных (dummy variables), т. е. таких, которые дают одинаковый отклик системы при значениях «+» и «—». Эффекты незначимых переменных вычисляются по уравнению (1)

* Строго говоря, это утверждение автора не всегда корректно, поскольку для составления насыщенного ортогонального двухуровневого плана Плакетта — Бермана необходимо, чтобы число экспериментов N было кратно четырем и удовлетворяло неравенству $N \gg n+1$ (см., например: *Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высшая школа, 1985). — *Прим. перев.*

Таблица 1. Матричный метод Плакетта — Бермана, позволяющий по 16 экспериментам оптимизировать 15 переменных по двум уровням: высокому (+) и низкому (—)

Номер опыта	Случайный порядок	Переменные														
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	1	+	+	+	–	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–
2	4	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+
3	7	+	+	+	–	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+
4	5	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+
5	16	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+
6	10	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–
7	12	–	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+
8	15	+	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–
9	6	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+
10	3	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+
11	2	–	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–
12	13	+	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–
13	11	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–	+
14	9	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–
15	14	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–
16	8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

точно так же, как и для реальных переменных. Если переменные независимы и все уровни в определении отклика системы воспроизводятся без ошибок, то эффект незначимой переменной должен быть равен нулю. Любые отклонения от нуля вызваны недостаточной точностью измерения условий эксперимента, а также аналитическими ошибками в измерении отклика. Обычно для определения доверительного интервала достаточно трех типичных оценок ошибки эксперимента с тремя незначимыми переменными. Дисперсия эффекта ($V_{эфф}$) определяется уравнением

$$V_{эфф} = \sum (E_d)^2/n \qquad (2)$$

где E_d — эффект незначимой переменной, а n — число этих переменных. Так, если C, F и M — три незначимые переменные, то

$$V_{эфф} = [(E_C)^2 + (E_F)^2 + (E_M)^2]/3 \qquad (3)$$

Стандартную ошибку определения эффекта (S) можно найти из уравнения

$$S = (V_{эфф})^{1/2}/E_{эфф} \qquad (4)$$

Значимость каждого эффекта (t_A) определяется по стандартному t-распределению:

$$t_A = E_A/(S \cdot E_{эфф}) \qquad (5)$$

Поскольку при вычислении t_A были использованы три незначимые переменные, значимость эффекта A определяется по табличным значениям t-распределения Стьюдента с тремя степенями свободы [14]. Определив значимые переменные по матричному методу Плакетта — Бермана*, например, для какой-либо каталитической реакции, можно далее оптимизировать эти переменные серией дополнительных экспериментов.

5.3. Лабораторное применение

В лабораторных условиях исследования, связанные с закрепленными металлокомплексными катализаторами, проводятся, как правило, в периодическом режиме. Это связано с тем, что требования к процессу выщелачивания металлокомплексов с носителей гораздо жестче для проточного процесса. Можно указать четыре причины:

1. Если выщелачивание происходит в проточной системе, это неизбежно приводит к миграции металлокомплексов в направлении потока, тогда как в стационарном режиме металлокомплекс может неоднократно регенерироваться и повторно связываться с носителем за время каталитического пробега.
2. При работе в стационарном режиме возможно перед отделением катализатора от реакционной смеси охладить ее до комнатной температуры. Процесс выщелачивания часто обратим, и эффективность его ниже при низких температурах.
3. В стационарном режиме выщелачивается лишь небольшое количество закрепленного металлокомплекса, что определяет малые издержки этого процесса.
4. После отделения катализатора часто требуется выделить и очистить полученный продукт. Довольно просто очистить продукт от следовых количеств десорбированного металлокомплекса.

Хотя большинство закрепленных металлокомплексных катализаторов нерастворимо в реакционной среде, это вовсе не

* Отметим, что предлагаемый автором матричный метод Плакетта — Бермана является одним из многочисленных методов планирования экстремальных экспериментов (см., например: *Маркова Е. В., Лисенков А. Н.* Комбинаторные планы в задачах многофакторного эксперимента. — М.: Наука, 1978; *Бондарь А. Г., Статюха Г. А.* Планирование эксперимента в химической технологии. — Киев: Вища школа, 1976). — *Прим. перев.*

является необходимым условием при работе в стационарном режиме. Растворимые металлокомплексные катализаторы также могут использоваться, и существуют по крайней мере два способа отделения отработанного катализатора от реакционной среды: либо высаждение в конце процесса в растворителе, в котором данный полимер нерастворим, либо последующая фильтрация через гель или мембраны [15]. Например, растворимый в бензоле фосфинированный полистирол, содержащий закрепленные комплексы родия(I), может быть отфильтрован через полиамидную мембрану или осажден добавлением *н*-гексана.

5.4. Промышленное применение

Закрепленные металлокомплексные катализаторы, за исключением катализаторов типа Циглера — Натта (см. разд. 9.5.1), в настоящее время практически не используются в промышленных процессах. Поэтому пока не имеется возможности привести конкретные примеры путей развития этих процессов. Однако проблемы, которые потребуется решить, в основном те же, что и для гетерогенных катализаторов. Отсылаем читателя к публикациям [2, 16—24], в которых содержится такая информация, а в этом разделе рассмотрим специфические проблемы, с которыми, вероятно, придется столкнуться при внедрении закрепленных металлокомплексных катализаторов в промышленность.

В промышленности используются как периодический, так и проточный режимы работы реактора. В случае проточного процесса критическим параметром будет степень выщелачивания. Желательно, чтобы она была нулевой; если же нет, то этот недостаток должен компенсироваться высокой специфичностью и селективностью, характерными для закрепленных катализаторов. Далее слово за химической технологией, которая должна разработать процесс на основе известных технологических процессов для гомогенного катализа [17, 25]. Так, в работе [26] приводится математическое описание технологического процесса в реакторе с неподвижным слоем, в котором участвует «высокоподвижный» катализатор на полимерном носителе.

Главная проблема, с которой, вероятно, придется столкнуться при использовании закрепленных на полимерных носителях металлокомплексных катализаторов — высокое локальное тепловыделение [27, 28]. Поскольку активные центры на таких катализаторах локализованы внутри материалов с плохой теплопроводностью, а многие промышленно важные реакции сильно экзотермичны, возникает проблема отвода тепла реакции от активного центра. В условиях недостаточного теплоотвода ло-

кальный разогрев может привести к структурным изменениям полимера и даже к термической деструкции как самого полимера, так и закрепленного на нем металлокомплекса. Термостабильность катализаторов с неорганической подложкой будет определяться в основном устойчивостью закрепленных металлокомплексов. В смысле теплоотвода псевдоожиженные слои имеют преимущества перед неподвижным слоем, поскольку перенос тепла в них более эффективен и существует возможность обеспечить надежный контроль температуры в зоне реакции [29].

Большое значение имеют механические свойства частиц катализатора, в частности прочность частиц, из которых формируется неподвижный слой в реакторе, а также прочность на истирание частиц в псевдоожиженном слое. Если прочность частиц будет недостаточной, чтобы выдержать действующую на них нагрузку, то они будут разрушаться и в результате этого будет расти сопротивление потоку по сечению слоя реактора. Неоднородность же распределения реагентов по частицам катализатора будет снижать производительность реактора. Если каталитическая реакция экзотермична, то локальный перегрев катализатора в слое может вывести реактор из рабочего состояния. В псевдоожиженных слоях истирание частиц катализатора также будет приводить к нарушению однородности потока вещества, через слой, и, возможно, к уносу измельченных частиц через слой.

В то время как для реактора периодического действия набухание полимера является полезным свойством, способствующим специфичности и селективности действия катализатора, в реакторе с неподвижным слоем набухания полимерных частиц стараются избегать, поскольку в этом случае растет сопротивление потоку из-за закупорки проходов между набухшими частицами. Насколько это явление является серьезным препятствием для промышленного использования полимерных закрепленных катализаторов, можно судить уже по тому, что высказывалось такое мнение: эти катализаторы никогда не будут использоваться в крупномасштабном производстве [30]. Хотя ясно, что подобное утверждение преувеличено, так как если и не для крупномасштабных каталитических процессов, то как ионообменники полимерные носители широко используются, все же их применение сильно ограничено набухаемостью в растворителях, реагентах или продуктах реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Katzer J. R.*, in: Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes, ed. by Prins R., Schuit G. C. A., Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands, p. 49, 1980.

2. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.
3. *Thomson S. J., Webb G.*, Heterogeneous Catalysis, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1968.
4. *Bond G. C.*, Heterogeneous Catalysis, Oxford, 1974.
5. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **7**, 389 (1980).
6. *Acres G. J. K., Bird A. J., Davidson P. J.*, Chem. Eng. (London), **283**, 145 (1974).
7. *Flood H. W., Lee B. S.*, Scientific American, **219** (July), 94 (1968).
8. *Miyauchi T., Furaski S., Morooka S., Ikeda Y.*, Adv. Chem. Eng., **11**, 276 (1981).
9. *Aris R.*, The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction of Permeable Catalysts, Oxford Univ. Press., Volumes 1 and 2, 1975.
10. *Ryan D., Carbonell R. G., Whitaker S.*, Amer. Inst. Chem. Eng., Symp. Ser., 77 (202), 46 (1981).
11. *Chanda M., O'Driscoll K F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **11**, 9 (1981).
12. *Stowe R. A., Mayer R. P.*, Ind. Eng. Chem., **58** (2), 36 (1966).
13. *Plackett R. L., Burman J. P.*, Biometrika, **33**, 305 (1946).
14. *Fisher R. A.*, Statistical Methods for Research Workers, Oliver and Boyd, Edinburgh, 14th edition, 1970.
15. *Bayer E. L., Schurig V.*, Angew. Chem. Int. Ed., **14**, 493 (1975).
16. *Pearce R., Patterson W. R.*, Catalysis and Chemical Processes, Blackie and Sons, Glasgow, 1981.
17. *Gates B. C.*, in: Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes, ed. by Prins R., Schuit G. C. A., Sijthoff and Noordhoff, Netherlands, p. 437, 1980.
18. *Coulson J. M., Richardson J. F.*, Chemical Engineering, Pergamon Press, Oxford, Vols 1—3, 1977, 1978 and 1979.
19. *Jordan D. G.*, Chemical Process Development, Wiley-Interscience, New York, Parts 1 and 2, 1968.
20. *Westerberg A. W., Hutchinson H. P., Motard R. L., Winter P.*, Process Flowsheeting, Cambridge University Press, 1979.
21. *Thompson E. V., Ceckler W.*, Introduction to Chemical Engineering, McGraw-Hill, London, 1977.
22. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика, Пер. с англ. — 4-ое изд. — Л.: Химия, 1969.
23. *Carberry J. J.*, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, London, 1976.
24. *Horak J., Pasek J.*, Design of Industrial Chemical Reactors from Laboratory Data, Heyden, London, 1978.
25. *Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A.*, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, Chapter 2, 1979.
26. *Altmann H. W.*, Diss. Abs., **39B**, 5463 (1979).
27. *Starkey P. E.*, in [16], chapter 3.
28. *Russell J. H., Oden L. L., Sanker P. E.*, пат. США (Appl.) 778272 (1977); Chem. Abs., **88**, 75945 (1978).
29. *Mills G. A.*, in: Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, ed. by Standen A., Wiley-Interscience, New York, Second Edition, Vol. 4, p. 580, 1964.
30. *Holy N. L.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, ed. by Tsutsui M., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 691, 1979.

Глава 6

ГИДРИРОВАНИЕ

6.1. Введение

Гидрирование — одна из наиболее широко изученных каталитических реакций. В ранних работах использовались гетерогенные катализаторы [1], позднее благодаря открытию комплекса Уилкинсона [2] было выполнено множество исследований на гомогенных катализаторах [3—6]. Успехи гомогенного катализатора привели к идее закрепления металлокомплексов, чтобы соединить преимущества, присущие их молекулярной природе, с легкостью отделения катализатора от реакционной среды после реакции. Это должно быть осуществимо, если использовать нерастворимый носитель. В результате закрепленных металлокомплексных катализаторов оказалось несколько больше, чем соответствующих гомогенных катализаторов, связанных с носителем. Хотя многие закрепленные катализаторы уступали гомогенным аналогам, значительная часть из них показала возросшую активность и селективность, а также более высокую стабильность и устойчивость к дезактивации и распаду. Примеры таких катализаторов будут приведены в последующих разделах.

При конструировании закрепленных металлокомплексных катализаторов некоторые исследователи пошли по пути копирования лигандов гомогенных аналогов. Однако в силу совершенно особой природы закрепленных систем более эффективными могут оказаться лиганды другого типа [7]. Так, для гомогенного катализа обычно выбирают лиганд, достаточно прочно связанный с металлом, поскольку в сильно восстановительных условиях гидрирования диссоциация комплекса приведет к образованию свободного металла. При закреплении на полимерных носителях диссоциация стерически затруднена. Следовательно, при создании таких катализаторов могут оказаться эффективными лиганды, которые не нашли успешного применения в гомогенном катализе. Например, антраниловая кислота редко используется в гомогенных катализаторах. В то же время при закреплении родия(I) на полимере, модифицированном этим лигандом, были получены высокоактивные катализаторы гидрирования (см. подразд. 6.9.5.6). Они имеют высокую термостойкость и совершенно нечувствительны к ядам. Аналогичные системы на основе палладия(II) катализируют гидрирование бензола и нит-

робензола в отличие от неактивных гомогенных комплексов с N-бензилантраниловой кислотой [7—14].

В общем случае идеальным носителем будет тот, который способствует координационной ненасыщенности закрепленного металлокомплекса. При этом связь с носителем должна быть достаточно прочной, чтобы предотвратить переход комплекса в раствор или его восстановление до свободного металла. Хотя последнее обычно нежелательно, есть много примеров удачных никелевых, палладиевых и платиновых закрепленных катализаторов, где исходный комплекс металла(II) в процессе катализа восстанавливается до свободного металла, который стабилизируется полимерной матрицей в виде высокодисперсных весьма активных частиц (см. разд. 6.9.8 и 6.9.9).

Рассмотрим параметры, варьируя которые, можно получить оптимальный катализатор для гидрирования конкретного субстрата.

6.2. Природа носителя

Активность катализатора в значительной степени определяется природой носителя. Так, носители на основе фосфинированного поливинилхлорида практически неактивны [15]; катализаторы на основе фосфинированного полистирола значительно более активны [16], но они существенно уступают аналогам на основе фосфинированного силикагеля, например при гидрировании циклических олефинов [17]. Возможно, более высокая активность катализаторов на основе силикагеля обусловлена тем, что в этом случае комплексы родия(I) закреплены на поверхности носителя. Таким образом, они более доступны реагентам, чем в катализаторах на основе полистирола, где комплексы родия(I) могут находиться глубоко внутри гранул полимера. Если это так, то катализаторы на основе полистирола должны быть более удобными при селективном гидрировании одного олефина в смеси олефинов, тогда как катализаторы на основе силикагеля лучше использовать, когда необходимо быстро прогидрировать чистый субстрат. Справедливость вышесказанного подтверждена многочисленными примерами (см. разд. 6.9.1, 6.9.3, подразд. 6.9.5.1а, 6.9.5.1в, 6.9.5.1г и разд. 6.9.9) [16, 18—32].

При нагревании или в ходе реакции полимерные носители могут претерпевать структурные изменения, что нередко приводит к изменениям в скорости гидрирования [33] или даже к полной дезактивации катализатора [10, 34]. Обратимость этих изменений зависит, в частности, от степени обратимости изменения структуры полимерного носителя.

Многие природные ферменты используют окружение активного каталитического центра для отбора и настройки молекул суб-

страта. За счет этого ферменты достигают своей замечательной избирательности, регио- и стереоселективности. По-видимому, носитель в закрепленных металлокомплексных катализаторах играет подобную роль, и поэтому такие системы становятся значительно более селективными и специфичными, чем их гомогенные аналоги. Существующим катализаторам пока далеко до совершенства ферментов, тем не менее в области асимметрического гидрирования уже достигнуты некоторые успехи (разд. 6.9.6). Так, получен катализатор, рядом с асимметрическим каталитическим центром Rh(I)-diop которого находится асимметрическая спиртовая функциональная группа. При изменении ее хиральности меняется оптический выход продуктов гидрирования в апротонном растворителе [35]. Еще ближе к природному закрепленный катализатор, в котором ахиральный комплекс родия(I) расположен внутри хиральной полости фермента. Он использовался при асимметрическом гидрировании α-ацетамидоакриловой кислоты. При этом энантиомерный избыток составлял от 34 до 41%. Таким образом, асимметрическое окружение хиральной полости фермента стимулировало асимметрическое гидрирование в присутствии ахирального комплекса родия(I) [36].

6.3. Эффект сшивания

Свойства органических полимерных носителей можно существенно изменить, варьируя степень сшивания макромолекул. В катализаторах на основе полистирола это обычно достигается путем изменения содержания сшивающего агента — дивинилбензола (ДВБ). Влияние сшивания может быть значительным. Например, активность катализатора на основе $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и фосфинированного сшитого (2% ДВБ) полистирола с диаметром частиц 74—149 мкм составляет лишь 6% активности гомогенного аналога [16, 37]. Она возрастает в 13 раз при использовании менее сшитого (1% ДВБ) носителя с частицами меньшего (37—74 мкм) диаметра [38]. Кроме того, изменение степени сшивания изменяет специфичность катализатора. Увеличение числа сшивок делает полимерные цепи более жесткими. Вследствие этого затрудняется проникновение некоторых субстратов к активным центрам; однако меньшие по размеру молекулы других субстратов проникают беспрепятственно. Так, скорость гидрирования ряда олефинов в бензоле в присутствии катализатора на основе полистирола (2% ДВБ, размер частиц 100—200 меш) падала в ряду гексен-1$\gg$циклогексен$\gg$циклооктен$>$циклододецен$\gg\Delta^2$-холестен [23—27].

6.4. Природа растворителя

Варьируя такой важнейший фактор, как природа растворителя, можно управлять активностью и селективностью закрепленных на полимерах катализаторов гидрирования. Во-первых, координирующие растворители часто принимают участие в «интимном» механизме каталитического цикла — в реакциях присоединения или замещения в активном центре. Во-вторых, от природы растворителя зависит степень набухания полимерного носителя. Так, полистирол набухает в неполярных растворителях, например в бензоле. Наоборот, гекторит кремния и монтмориллонит (см. разд. 1.4.2) набухают в полярных растворителях, таких, как вода или спирты (см. подразд. 6.9.5.2). В-третьих, при использовании полярных растворителей возникает градиент полярности между объемом растворителя и ближайшим окружением каталитического центра. Регулируя полярность растворителя, можно усилить или тормозить проникновение молекул субстрата к активному центру. Три рассмотренных эффекта часто противодействуют друг другу. С учетом вышесказанного неудивительно, что многие реакции, катализируемые закрепленными на полимерах металлокомплексами, весьма чувствительны к растворителю.

Наглядный пример влияния полярности растворителя приведен в подразд. 6.9.5.1б. При гидрировании полярных олефинов в присутствии родия(I), закрепленного на фосфинированном полистироле, замена бензола этанолом приводит к снижению скорости реакции. В случае неполярных олефинов наблюдали обратный эффект (см. рис. 2 на с. 183) [23].

Влияние растворителя на селективность может зависеть от концентрации субстрата, например при гидрировании гексена-1 и циклогексена в присутствии $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, закрепленного на полистироле с содержанием сшивающего агента 1, 2 и 4% [23, 39]. При низких концентрациях субстратов замена бензола смесью бензола и этанола (1 : 1) приводит к значительному возрастанию скорости гидрирования, тогда как при высоких концентрациях субстратов изменения скорости реакции невелики. Более того, дальнейшее увеличение концентрации циклогексена и замена бензола этанолом снижают скорость гидрирования. Описанные изменения обусловлены конкурирующими эффектами — увеличением концентрации субстрата внутри гранул полимера при увеличении полярности растворителя и меньшим набуханием носителя в этаноле по сравнению с бензолом. Эти эффекты значимы лишь в условиях, когда скорость реакции лимитируется концентрацией субстрата [23, 39]. Ясно, что оптимальный растворитель должен способствовать набуханию полимера и иметь высокую полярность. Обоим требованиям отвечает тет-

рагидрофуран. В результате замены бензола тетрагидрофураном скорость гидрирования стерически более затрудненного циклогексена увеличивается [39, 40].

6.5. Природа комплекса переходного металла

Природа металлокомплекса может оказывать сильное влияние на скорость гидрирования. Значительные различия в активности наблюдали даже тогда, когда схожие по строению катализаторы были получены различными путями. Так, эффективность комплексов родия(I), закрепленных на фосфинированном полистироле, снижается в ряду исходных соединений $[Rh(PPh_3)_3(CO)H] > RhCl_3 > RhCl_3 + PPh_3 > RhCl_3 + PHPh_2 > RhCl_3 + C_2H_4 > [Rh(PPh_3)_3Cl] > [Rh(PHPh_2)_3Cl]$ [17, 41].

6.6. Сравнение активности закрепленных катализаторов и их гомогенных аналогов

Закрепленные катализаторы имеют преимущества перед гомогенными аналогами в селективности по отношению к субстрату и легкости отделения катализатора от реакционной смеси после окончания гидрирования. Интересно сравнить относительную активность двух типов катализаторов. Существующие закрепленные катализаторы обычно менее активны по сравнению с их гомогенными аналогами, так как часть их металлоцентров расположена в порах носителя и недоступна молекулам субстратов; соответственно чем меньше таких центров (как в SiO_2), тем выше активность катализатора.

Некоторые активные гомогенные катализаторы дезактивируются за счет быстрой димеризации. Закрепление комплекса на носителе предотвращает этот нежелательный процесс, и поэтому полученные катализаторы существенно превосходят по активности свои гомогенные аналоги. Так, при восстановлении олефинов смесями $[Cp_2TiCl_2]$ и фенилмагнийбромида [42] активными интермедиатами являются титаноцены, но они быстро превращаются в неактивные димеры [43]. Однако, когда $[Cp_2TiCl_2]$ закрепили на полимерном носителе по реакции (2) (см. ниже) и обработали бутиллитием, получили катализатор, который в 6,7 раз активнее, чем также обработанный бутиллитием гомогенный аналог [18]. Бóльшая активность закрепленного катализатора объясняется предотвращением димеризации активных центров. Это предположение частично доказано методом ЭПР. Димеризация является основной причиной дезактивации гомогенных фосфиновых комплексов родия(I). Когда закрепление на полимере препятствует этому процессу без значительного уменьшения доступности активных центров молекулам субстра-

тов, активность закрепленного катализатора будет выше [39, 44]. При связывании комплексов родия(I) через длинные алкильные группы полимера катализаторы обладают по существу той же активностью, что и их гомогенные аналоги [45].

Связанный с полимером комплекс [(Ⓟ—PPh_2)$_2$Ir(CO)Cl] оказался более активным катализатором гидрирования 4-винилциклогексена, чем его гомогенный аналог; это обусловлено тем, что в случае закрепленного катализатора равновесие (1) смещено вправо больше, чем в гомогенном растворе трифенилфосфинового комплекса, так как возникающие в полимерной матрице стерические препятствия замедляют обратную реакцию [46].

[(Ⓟ—PPh_2)$_2$Ir(CO)(олефин)Cl] ⇄

⇄ [(Ⓟ—PPh_2)Ir(CO)(олефин)Cl] + Ⓟ—PPh_2 (1)

Аналогично фосфиновые комплексы палладия(II) более активны в гидрировании, если они нанесены на полимер, чем когда находятся в гомогенном растворе, так как в случае закрепленного катализатора на один атом палладия приходится менее двух фосфиновых лигандов [47].

6.7. Селективность [47а]

Одним из главных преимуществ закрепленных катализаторов является бóльшая чем у гомогенных аналогов селективность. Мы уже отмечали, что селективность зависит от степени сшивания, выбора растворителя и соседних с металлоцентром катализатора функциональных групп. Иногда селективность катализатора можно повысить некоторыми технологическими приемами. Например, закрепление комплекса родия(I) ведут в условиях набухания фосфинированного полистирола. Затем удаляют растворитель (в результате чего поры носителя сужаются) и отравляют поверхностные каталитические центры. Таким образом, при повторном набухании остаются активными лишь каталитические центры, расположенные внутри полимера, и в присутствии катализатора гидрируются только низшие олефины [16]. Поскольку между фазой раствора и активным центром катализатора существует диффузионный барьер, селективность можно повысить за счет активации полимерного окружения каталитических центров [29]. Чем активнее полимерный носитель, окружающий закрепленный комплекс, тем более жесткие требования предъявляет он к транспорту субстрата из раствора, что приводит к увеличению различий в скоростях диффузии субстратов.

6.8. Стабильность

Многие закрепленные катализаторы более стабильны, чем их гомогенные аналоги. Уже говорилось о возможности стабилизации за счет предотвращения димеризации при закреплении металлокомплекса на носителе. Известны также многочисленные примеры связанных с полимером родиевых(I) комплексов, которые в отличие от их гомогенных аналогов менее чувствительны к действию воздуха. Однако в практических целях закрепленные катализаторы обычно лучше применять в отсутствие кислорода и влаги. Многие гомогенные катализаторы, содержащие родий(I), отравляются тиолами. Закрепленный на SiO_2 комплекс Уилкинсона, $[(\{Si\}—CH_2CH_2PPh_2)_3RhCl]$, реагируя с *н*-бутилтиолом, частично понижает свою активность, но при этом повышается его термостабильность [48—50]. Высокую термостабильность и устойчивость к отравлению имеют также катализаторы гидрирования на основе родия(I) и антраниловой кислоты, закрепленные на хлорметилированном полистироле [7, 8].

6.9. Обзор закрепленных катализаторов гидрирования

Этот обзор приведен в разд. 6.9.1—6.9.10. Мы не стремимся дать исчерпывающее описание всех закрепленных катализаторов реакции гидрирования, но рассмотрим наиболее важные и более поздние работы.

6.9.1. ТИТАН, ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

При восстановлении олефинов смесями $[TiCp_2Cl_2]$ и фенилмагнийбромида [42] из титаноцена возникает активный интермедиат, но он быстро превращается в неактивное димерное соединение [43]. Однако, когда $[TiCp_2Cl_2]$ образуется на полимерном носителе по реакции (2), после обработки бутиллитием получается катализатор, в 20 раз более активный по сравнению с его гомогенным аналогом [18—20]. Считают, что возрастание активности таких катализаторов, закрепленных на сополимере

стирола и 20% ДВБ, обусловлено жесткостью носителя, препятствующей димеризации. Это предположение основывается как на данных ЭПР [18], так и на том факте, что кривая, описывающая зависимость скорости гидрирования от количества титана на носителе, проходит через максимум [19а, 51]. Экстремальный характер этой зависимости согласуется с равновесием мономерной и димерной форм титаноцена. Кроме того, закрепленный катализатор более чувствителен к геометрическим размерам гидрируемых молекул. Селективность обусловлена распределением титана по всему объему частиц полимера. Исследование микросреза гранулы полимера методом рентгеновского микрозонда подтвердило, что и металл, и хлор распределены по всей грануле [52]. Были получены циркониевые и гафниевые аналоги таких катализаторов, но они обладали небольшой активностью в гидрировании [51—53].

Другой путь закрепления $[TiCp_2Cl_2]$, реакция (3), имеет три преимущества. Во-первых, исключается потенциально реакцион-

Li; 1) циклопентенон; 2) H^+; OH; слабое нагревание; $+ H_2O$ (3)

носпособная бензильная группа. Во-вторых, не требуется потенциально канцерогенного хлорметилметилового эфира. В-третьих, получающийся катализатор в 25—120 раз активнее своего гомогенного аналога [54]. При закреплении $[TiCp_2Cl_2]$ на полистироле все олефины гидрировались быстрее, чем в присутствии соответствующих гомогенных катализаторов, тогда как при использовании в качестве носителя SiO_2 [реакция (4)] ускорялось восстановление только олефинов с концевой двойной связью [55].

Me_2SiOEt $\xrightarrow{+Na}$ Na^+ Me_2SiOEt $\xrightarrow{[TiCp_2Cl_2]}$ $[\{EtOSi(Me)_2C_5H_4\}TiCp_{2-n}Cl_2]$ $(n = 1, 2)$ $\xrightarrow{+SiO_2}$ $[\{\}-OSi(Me)_2C_5H_4\}_nTiCp_{2-n}Cl_2]$ (4)

Природа ингибирующего воздействия SiO_2 при гидрировании олефинов с внутренней двойной связью неясна.

6.9.2. ХРОМ, МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Производные $Cr(CO)_3$, η^6-связанные с фенильными кольцами полистирола, являются селективным катализатором гидрирования метилсорбата до Z-метил-3-гексеноата. Селективность реакции

$$\text{CH}_3\text{CH=CHCH=CHCOOMe} \xrightarrow[H_2,\ 140-160^\circ C,\ 3447\ кПа]{[(P)-C_6H_4-Cr(CO)_3]} \underset{96-97\%}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{COOMe}} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CHCOOMe} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOMe} \quad (5)$$

достигает 96—97% [56]. Соотношение продуктов реакции зависит как от растворителя, так и от температуры. Бóльшая активность может быть достигнута при использовании в качестве носителя поливинилбензоата, что согласуется с уменьшением относительной активности гомогенных катализаторов [Cr(арен) $(CO)_3$] в ряду аренов PhCOOMe>PhH>PhMe [57]. Некоторые из закрепленных катализаторов весьма активны в свежеприготовленном виде, но все они теряют активность при повторном использовании из-за потери хрома. Термический анализ показал, что это обусловлено неустойчивостью полимерного комплекса при температурах, необходимых для гидрирования. Комплекс $Cr(CO)_3$, закрепленный через фосфиновую группу [реакция (6)], оказался

$$(P)-C_6H_4-CH_2PPh_2 + [Cr(nbd)(CO)_4] \xrightarrow[h\nu]{ТГФ} [((P)-C_6H_4-CH_2PPh_2)Cr(CO)_3(nbd)] \quad (6)$$

(P)— = полистирол/дивинилбензол

слабым катализатором фотогидрирования при комнатной температуре и атмосферном давлении. В этих условиях выход продуктов реакции фотогидрирования 0,1 M раствора норборнадиена составил 3% [58].

Молибденовые катализаторы, полученные закреплением [Mo(η^3-аллил)$_4$] на оксидах кремния и алюминия, более активны в гидрогенолизе тиофена по сравнению с катализаторами, полученными пропиткой тех же носителей водными растворами $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ [59]. То же самое наблюдали для соответствующих катализаторов на основе вольфрама. Повышенная активность катализаторов, полученных из [W(η^3-аллил)$_4$], связана с меньшей агрегацией частиц сульфида вольфрама [60].

Весьма активным и селективным катализатором гидрирования стирола до этилбензола оказался триоксид молибдена, закрепленный на оксиде магния. Этот катализатор устойчив к отравлению сероуглеродом даже в отсутствие специальных доба-

вок. Методом РФЭС показано, что активными центрами являются комплексы Mo(IV) тетраэдрического строения, образующиеся при восстановлении водородом октаэдрических комплексов Mo(VI) [61]. Бинарная система, состоящая из комплексов молибдена, закрепленных на частично *п*-меркаптометилзамещенном полистироле, и модели ферредоксина $[Fe_4S_4(SPh_4)]^{2-}$, имела гораздо более высокую активность в каталитическом восстановлении ацетилена, чем соответствующие незакрепленные комплексы молибдена [61а].

6.9.3. ЖЕЛЕЗО, РУТЕНИЙ И ОСМИЙ

Закрепленные на оксиде алюминия карбонильные кластеры железа и рутения катализируют гидрирование этилена. Их эффективность снижается на два порядка в ряду $[Ru_3(CO)_{12}] > [FeRu_2(CO)_{12}] > [Fe_2Ru(CO)_{12}] > [Fe_3(CO)_{12}]$ [62]. Комплекс $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, закрепленный на содержащих группы $—CH_2N \cdot (C_2H_5)_3^+$ полистирольных мембранах толщиной 11 мкм, катализирует восстановление нитробензола до анилина [62а]. Гидрирование циклогексена осуществляли [62б] в присутствии железа(III), закрепленного на полистироле с помощью ацетилацетонатных групп [Fe(Ⓟ–acac)$_3$] .

Комплекс $[Ru_3(CO)_{12}]$, закрепленный на оксиде кремния, оказался менее активным катализатором гидрирования, чем контакт, полученный восстановлением этого комплекса на SiO_2 до металла, но более активным, чем гомогенный $[Ru_3(CO)_{12}]$. Это наводит на мысль, что закрепленный на оксиде кремния $[Ru_3(CO)_{12}]$ реагирует с водородом и олефинами преимущественно за счет поверхностной адсорбции, а не путем лигандного обмена. Следствием этого является слабое влияние растворителя на активность катализатора [63, 64]. Изучение восстановления этилена в присутствии $[H_4Ru_4(CO)_{12-n}(PPh_3)_n]$ показало, что структура Ru_4 дает каталитические центры гидрирования, возможно, путем обратимого разрыва связи Ru—Ru, образуя тем самым координационно-ненасыщенные центры [65]. Когда при 25 °С облучают адсорбированный на оксиде кремния $[Ru_3(CO)_{12}]$, расщепляются связи Ru—Ru и фрагменты $Ru(CO)_4$ стабилизируются за счет координации с атомами кислорода носителя, тогда как при облучении адсорбированного на оксиде кремния $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$ отщепляются карбонильные лиганды, но тетрарутениевые кластеры H_4Ru_4 остаются целыми [65а].

В гидрировании этилена закрепленные катализаторы [{Si}—$(CH_2)_2PPh_2$}$H_2Os_3(CO)_9$] и [{Si}—$(CH_2)_2PPh_2$}$Os_3(CO)_{11}$], где {Si}— $=SiO_2$, оказались менее активными, чем их гомогенные аналоги, содержащие PPh_2Et [66, 67]. Происходящая дезактивация сопровождается образованием [{Si}—$(CH_2)_2PPh_2$}$Os_3 \cdot (CO)_8(\mu\text{-}H)_3(\mu\text{-}CCH_3)$], а также разложением кластеров. Другие исследователи обнаружили, что аналогичные триосмиевые производные, закрепленные на фосфинированном полистироле, неактивны в гидрировании этилена, но активны в изомеризации гексена-1 [68, 68а]. Комплексы [$Os_3(CO)_{12}$] и [$Os_3(CO)_{10} \cdot (MeCN)_2$] реагируют с силанольными группами SiO_2 при 423 К с образованием стабильного на воздухе при комнатной температуре привитого кластера **1**, который оказался активным катализатором гидрирования этилена при 353 К [68б].

1

Комплекс [Ru(cot)(cod)] (cot — циклооктатриен-1,3,5; cod — циклооктадиен-1,5) реагирует с полистиролом в тетрагидрофуране при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм с образованием закрепленного катализатора. Полагают, что рутений в нем связан через фенильное кольцо подобно [$Ru_2 \cdot (PhCH_2CH_2CH_2Ph)]_n$ [69]. Хотя окружение рутения подробно не установлено, данные метода электронной микроскопии исключают присутствие металлического рутения. Закрепленные рутениевые катализаторы активны в гидрировании олефинов, ароматических соединений, кетонов, оксимов и нитробензола в мягких условиях (25—80 °С и $P_{H_2}=50$ атм); при 120—140 °С и $P_{H_2}=50$ атм алкил- и арилнитрилы могут быть восстановлены до аминов [69].

Активными катализаторами гидрирования и изомеризации олефинов являются комплексы рутения(II), закрепленные на линейных полимерах, содержащих боковые карбоксильные группы, например полиакриловую кислоту и чередующиеся сополимеры малеиновой кислоты и мономеров винилового ряда [70, 71]. Возможны пять различных вариантов закрепления ру-

тения. Наиболее вероятно бидентатное связывание карбоксилатными группами [72]:

(7)

При повторном использовании этих катализаторов их активность несколько уменьшается из-за частичного выщелачивания рутения [71] и вследствие того, что некоторые атомы рутения(II) становятся связанными с более чем одной карбоксилатной группой [72]. Последнее можно предотвратить нейтрализацией или этерификацией первоначально некоординированных карбоксильных групп. Используя чередующиеся сополимеры малеиновой кислоты и различных алкил- и арилвиниловых эфиров, можно варьировать гидрофобность, электроотрицательность и доступность активных центров катализаторов. Это позволяет изучить влияние вторичной структуры полимерного носителя на каталитические свойства таких систем. В результате каталитическая активность зависит от сочетания: 1) способности растворителя обеспечить набухание носителя; большее набухание облегчает доступ субстрата к активным центрам, но благоприятствует дезактивации катализатора вследствие выщелачивания металла и координации дополнительных карбоксилатных лигандов; 2) диссоциации лиганда и стабилизации сольватированных интермедиатов полярными растворителями в ходе реакции; 3) образования активных гидридных частиц путем отщепления водорода от молекул гидроксильных растворителей. Наиболее активными в гидрировании пентена-1 были катализаторы на основе сополимера 2-этилгексилвинилового эфира и малеиновой кислоты (в качестве растворителя использовался *н*-октан) и на основе полиакрилата натрия в смеси *н*-октана и этанола (24 : 1) [72]. Поли(β-дикетоны), такие, как полиметакроилацетон, образуют подобные комплексы, которые вследствие легкой потери трифенилфосфина [реакция (8)] координационно-ненасыщенны и в силу этого являются очень активными катализаторами гидрирования и изомеризации олефинов [71].

(8)

Комплекс $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$, закрепленный на фосфинированном полистироле [73], проявляет некоторую селективность в гидрировании олефинов [21]: скорость гидрирования олефинов с концевыми двойными связями падает при увеличении углеводородного скелета субстрата. Способность этих катализаторов различать стирол и гексен-1 уменьшается при увеличении содержания металла в полимерной матрице и при возрастании доли бензола в смешанном растворителе бензол — этанол. Последнее приводит к уменьшению селективности закрепленных катализаторов вследствие увеличения степени набухания полимеров и соответственно большей доступности их активных центров. При очень низком содержании металла катализаторы становятся почти столь же активными, как их гомогенные аналоги [21].

Комплекс $[Ru(PPh_3)_2(CO)_2Cl_2]$, закрепленный на дифенилфосфинированном сополимере стирола и дивинилбензола в присутствии 18—20-мольного избытка трифенилфосфина, является высокоселективным катализатором гидрирования диенов (2—5) до моноенов (6—9) [38, 38а].

2 3 4 5

6 7 8 9

Катализатор может быть использован повторно без ощутимой потери рутения, несмотря на большой избыток свободного трифенилфосфина, что прямо противоположно случаю с закрепленными комплексами родия(I) (см. ниже). Попытка определить, может ли большее соотношение P : Ru в самом катализато-

ре обеспечить столь же селективное гидрирование, какое достигается при добавлении трифенилфосфина, первоначально показала, что не может. Связанные с полимером фосфиновые группы не взаимодействуют с закрепленным рутением достаточно быстро, чтобы повлиять на селективность таким же образом, как добавленный трифенилфосфин [38]. Этот результат прямо противоположен нашим собственным наблюдениям влияния связанных фосфиновых групп на селективность гидроформилирования, катализируемого закрепленными комплексами родия(I) (см. разд. 8.2.2) [74]. Более детальное изучение катализаторов на основе рутения(II) показало, что их селективность в значительной степени зависит от содержания фосфина [22]. При любом содержании фосфина селективность возрастает с увеличением соотношения P : Ru (рис. 1). Анализ рис. 1 показывает, что селек-

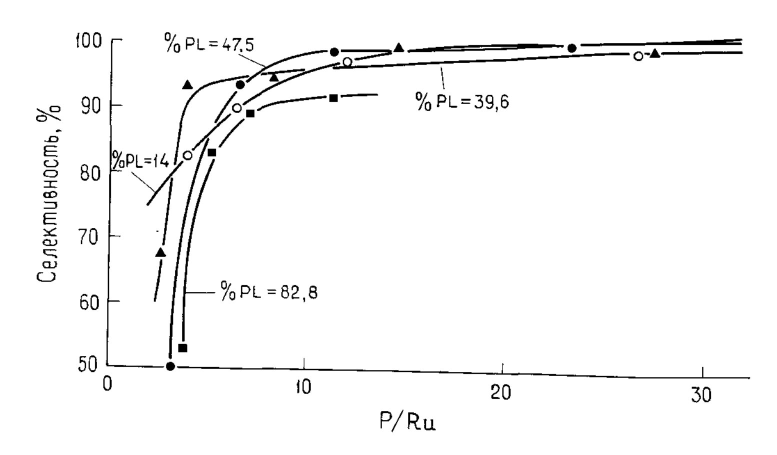


Рис. 1. Зависимость селективности в гидрировании циклооктадиена-1,5 рутения(II), закрепленного на фосфинированном полистироле, от содержания фосфиновых групп (PL) и соотношения P/Ru в катализаторе [22].

тивность определяется как содержанием фосфина в катализаторе, так и соотношением P : Ru. Это обусловлено влиянием ограничений мобильности цепей полимерного носителя на динамическое равновесие лиганд — металл внутри полимера, которое в свою очередь влияет на селективность. В частности, селективность низка для полимеров с наибольшим содержанием фосфина при малых соотношениях P : Ru, так как эти полимеры слабо набухают. Следствием низкой способности к набуханию является пониженная мобильность цепей. Поэтому, несмотря на высокую концентрацию свободных фосфиновых групп, эффективная локальная концентрация свободного фосфина в действительно-

сти значительно меньше из-за ограничений подвижности цепи. По мере уменьшения содержания фосфина способность к набуханию и, следовательно, подвижность цепей растут из-за небольшого числа сшивок фосфин — металл — фосфин; таким образом, локальная действительная концентрация фосфина увеличивается и селективность возрастает [22]. Было показано, что комплекс $[Ru(PPh_3)_2(CO)_2Cl_2]$, нанесенный в качестве жидкой фазы на колонку хроматографа (см. разд. 1.8.2), является активным катализатором газофазного гидрирования альдегидов и кетонов при 15 атм и 160 °C. В газовой фазе легко гидрируются субстраты, температуры кипения которых близки к температуре реакционной среды [75].

Закрепленный на поли-L-метиленимине $RuCl_3$ катализирует асимметрическое гидрирование метилацетоацетата [реакция (9)] с небольшим (максимально 5.3%) оптическим выходом. Выход понижается, если соотношение лиганд : рутений становится меньше, чем 10 : 1 [76].

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2COOCH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{*}{C}H}CH_2COOCH_3 \quad (9)$$

Комплекс $[Ru(PPh_3)_2CO(CF_3COO)_2]$ катализирует дегидрирование спиртов до альдегидов. При закреплении этого комплекса на фосфинированном и карбоксилированном полистироле комплекс в первом случае оказался более активным. Это свидетельствует о том, что лабильность карбоксилата является фактором, определяющим каталитическую активность. Все эти закрепленные катализаторы были менее активными, чем их гомогенные аналоги [77].

6.9.4. КОБАЛЬТ

При закреплении карбонилов кобальта на битуминозном угле по реакции (10) наблюдалось лучшее сжижение угля при меньшем потреблении водорода при 390 °C и давлении водорода 13 788 кПа, чем когда металл был просто абсорбирован на угле [78]. Комплекс $[Co_2(CO)_8]$, закрепленный на фосфинированном

$$\text{Уголь} + CH_3OCH_2Cl \xrightarrow{SnCl_4} (\text{уголь})-CH_2Cl \xrightarrow{LiPPh_2} (\text{уголь})-CH_2PPh_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} [((\text{уголь})-CH_2PPh_2)_nCo_2(CO)_{8-n}] \quad (10)$$

силикагеле $\{Si\}$—$OSiCH_2CH_2CH_2PR_2$ (R=Ph, Bu, циклогексил), оказался селективным катализатором гидрирования *цис-*, *транс-*,

транс-1,5,9-циклододекатриена до моноена [79]. Использование Al_2O_3, SiO_2 и цеолитов NaX в качестве носителей для $[Co(acac)_3]$—$AlEt_3$, катализатора гидрирования циклогексена и фенилацетилена, повышает их стабильность и селективность и снижает образование побочного продукта — полимера [80].

6.9.5. РОДИЙ

Закрепленные родиевые комплексы столь интенсивно использовались в гидрировании, что следует разбить настоящий раздел на десять частей, включающие аналоги $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, другие системы на основе родия(I) и фосфинов, карбонильные комплексы родия(I), другие родиевые катализаторы и катализаторы для асимметрического гидрирования на основе родия(I).

6.9.5.1. Аналоги $[Rh(PPh_3)_3Cl]$. Катализатор Уилкинсона в настоящее время так широко используется, что 1,75% всех работ, реферируемых Chemical Abstracts, посвящены $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ [81]. Поэтому неудивительно, что свыше 50 статей описывают попытки закрепить его на ряде полимерных и неорганических носителей. Хотя в большинстве работ речь идет о закреплении родия путем образования химической связи между ним и носителем, две интересные статьи сообщают об использовании функционализированого полимера, а именно серебряной соли сульфированного полистирола, который увеличивает активность гомогенного $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ за счет переноса лиганда трифенилфосфина от родия(I) на полимер [82, 83].

6.9.5.1а. Природа носителя. Для закрепления комплекса Уилкинсона наиболее широко использовали как растворимый, так и не растворимый фосфинированный полистирол [84, 85] и фосфинированный оксид кремния. Применяли и ряд других носителей, в том числе ароматические полиамиды [86], фосфинированные полидиацетилены [87] и фосфинированный поливинилхлорид, хотя последний давал практически неактивные катализаторы [15, 88]. Поскольку в случае SiO_2 фосфиновые группы располагаются главным образом на поверхности носителя, получаются более активные катализаторы, чем при использовании полимеров, в которых многие активные центры находятся глубоко внутри матрицы, что приводит к медленной диффузии реагентов и продуктов к активным центрам и от них [17]. Однако, ограничивая активность, замедление диффузии может увеличить селективность, так как объемистым реагентам труднее подойти к активным центрам внутри полимерной матрицы [16].

Влияние природы носителя хорошо иллюстрируется, в частности, рядом закрепленных катализаторов, в которых $[Rh(nbd)Cl]_2$ был закреплен на фосфинированном диацетилене

(**10**), фосфинированном оксиде кремния {Si}—$CH_2CH_2CH_2PPh_2$ и фосфинированном полистироле [88а]. Катализаторы, закреп-

$$\left(\text{~~}\!\!\diagdown\!\!\!\!\!\!\;\text{C}(CH_2PPh_2)\!-\!C\!\equiv\!C\!-\!C(CH_2PPh_2)\!=\!\text{~~} \right)_n$$

10

ленные на диацетилене и оксиде кремния, активны в гидрировании аренов до производных циклогексана, в то время как катализаторы, закрепленные на полистироле, неактивны. Полагают, что это обусловлено большей жесткостью первых двух носителей, которые стабилизируют координационно-ненасыщенные центры родия(I) эффективнее, чем более гибкий полистирол [88а].

6.9.5.1б. Активность. Активность закрепленных катализаторов зависит как от числа, так и от доступности активных центров. Так, при использовании очень небольших частиц слабосшитого полистирола [38] активность катализатора была значительно выше, чем в случае применения бо́льших частиц носителя или сополимера с бо́льшей степенью сшивания [16, 39]. Действительно, было показано, что комплексы родия(I), закрепленные на линейном полистироле или полиэтиленимине, активнее и стабильнее, чем их гомогенные аналоги [39]. Высокая активность и стабильность этих и других систем на основе родия(I) объясняется особой ролью полимерного носителя. Полимер так прочно закрепляет родий(I), что ограничивает его подвижность и тем самым препятствует димеризации металлоцентров, приводящей к каталитически неактивным производным $[Rh(PPh_3)_2Cl]_2$ [39]. Это объяснение повышения активности спорно, поскольку детальное исследование механизма реакции гидрирования в присутствии гомогенных растворов комплекса Уилкинсона показало, что мономерные центры $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ реагируют очень быстро и эти стадии процесса не являются скоростьопределяющими. Поэтому увеличение концентрации мономерного комплекса не будет приводить к заметному повышению скорости гидрирования. Таким образом, способы оптимизации скорости реакции, найденные для гомогенного варианта процесса, не могут объяснить преимущества в скорости гидрирования, полученные при закреплении родия(I) на носителе [89]. Это предположение справедливо лишь частично, поскольку оно не учитывает влияния растворителя на скорость реакции. В случае катализаторов, закрепленных на полимерах, растворитель воздействует и на носитель. Последнее согласуется с противоречивыми лите-

ратурными данными. Так, другая группа исследователей нашла, что активность гомогенных и закрепленных на растворимом полистироле катализаторов была по существу одинаковой и значительно превышала активность аналогов, закрепленных на нерастворимом полистироле [85]. Димеризацией объясняют увеличение скорости дезактивации при росте длины функциональной группы $—Si(CH_2)_nPPh_2$ в катализаторах на основе родия(I), закрепленного на оксиде кремния [90].

Катализатор, полученный при восстановлении водородом продукта реакция $RhCl_3$ с SiO_2, фосфинированным $Ph_2P(CH_2)_3Si \cdot \cdot (OMe)_3$, оказался в 280 раз активнее в гидрировании циклогексена при 25 °C и $P_{H_2} = 1$ атм, чем гомогенный $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ [44]. Хотя подробная структура закрепленного катализатора не была изучена, авторы уверены, что он не содержит металлического родия. Очень активные катализаторы образуются при нанесении на SiO_2 хлорметилированного, фосфинированного и затем обработанного $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ олигомера — полифенилсилоксана [91]. Высокая активность может быть следствием кластеризации атомов родия, т. е. образования частиц, окруженных лигандами и имеющих промежуточную степень окисления между Rh(I) и Rh(0) [92, 92a]. Это подтверждается и тем, что при длительной обработке водородом закрепленного на фосфинированном оксиде кремния $[Rh(CO)_2Cl]_2$ получали металлический родий, тогда как при использовании $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ в качестве источника родия(I) фосфиновые группы предотвращали восстановление до металлического родия [93].

На активность катализаторов влияет соотношение фосфор : родий. Так как для активации катализатора фосфин должен быть удален из координационной сферы комплекса родия(I), то желательны локальные соотношения P : Rh < 3 : 1, хотя димеризация должна быть предотвращена [34, 94]. Восстановление до металлического родия может происходить в присутствии достаточного числа фосфиновых групп [95]. Оптимальное соотношение фосфор : родий зависит как от природы носителя, так и от способа получения самого катализатора, потому что много фосфиновых лигандов связываются полимером после их удаления из координационной сферы родия(I). Методом EXAFS показано, что по крайней мере один активный катализатор, приготовленный обработкой фосфинированного полистирола комплексом Уилкинсона, содержит группы *транс*-[Rh(Ⓟ—PPh_2)(PPh_3)(μ-Cl)]$_2$, которые взаимодействуют с водородом, образуя координационно-ненасыщенный комплекс родия(III), [Rh(Ⓟ—PPh_2)(PPh_3)H_2Cl] [96].

Тот же метод EXAFS был использован, чтобы показать, что природа активных центров в случае, когда фосфинированный полистирол обрабатывали $[Rh(PPh_3)_3Br]$ при нагревании, зависит от степени сшивания носителя. При низкой степени сшивания (2%) преобладают димерные частицы *транс*-$[Rh(Ⓟ-PPh_2)(PPh_3)(\mu\text{-}Br)]_2$ тогда как при более высокой степени сшивания (20%) — мономерные $[Rh(Ⓟ-PPh_2)(PPh_3)_2Br]$ [97].

Влияние соотношения фосфор : родий на активность и селективность катализатора, закрепленного на полимере, вероятно, зависит от особенностей строения связующего звена между полимером и фосфиновым лигандом, так как в случае гомогенных аналогов, приготовленных обработкой $[Rh(циклооктен)_2Cl]_2$ соединением n-$C_nH_{2n+1}C_6H_4PPh_2$, оптимальное соотношение P : Rh зависит от n [98]. Оно также зависит от растворителя: для более сильно координирующих растворителей оптимальное соотношение P : Rh выше, поскольку необходимо предотвратить замещение фосфина в координационной сфере металла молекулами растворителя [98].

Природа растворителя может оказывать глубокое влияние на активность закрепленного катализатора. Воздействие замены бензола этанолом на скорость гидрирования зависит от природы олефина. В бензоле полистирол набухает намного лучше, чем в этаноле. Растворимость неполярных олефинов гораздо выше в неполярных полимерах, таких, как полистирол, чем в этаноле. Неоднозначные и обычно вначале конкурирующие эффекты растворимости субстрата и сшивания полимера в зависимости от полярности растворителя приводят к сложному изменению селективности (рис. 2) [23]. В то время как для неполярных олефинов первоначально наблюдается увеличение скорости гидрирования при низкой концентрации олефина, когда процентное содержание этанола увеличивается благодаря возрастающей растворимости олефина в носителе, для полярных олефинов характерен противоположный эффект вследствие их пониженной растворимости в полимерной матрице. Для полярных олефинов преобладает восстановление внутри набухающего полимера, как и для некоторых неполярных олефинов при высоких концентрациях этанола [23]. Полистирол хорошо набухает в высокополярном тетрагидрофуране, результатом чего является значительное возрастание скорости гидрирования неполярных олефинов [94].

Вместе с тем наблюдается обратная зависимость скорости гидрирования от концентрации олефина, потому что набухание полимера в тетрагидрофуране подавляется олефинами [94].

Важным механизмом дезактивации является выщелачивание металла с носителя. В случае фосфиновых комплексов родия(I) выщелачивание, вероятно, имеет место всегда, поскольку механизм каталитического гидрирования включает расщепление связи родий — фосфор, что создает вакантные центры для координации молекул олефина [81]. Если расщепление связи Rh—P сопровождается связыванием родия носителем, то выщелачивание будет происходить только в отсутствие перекоординации

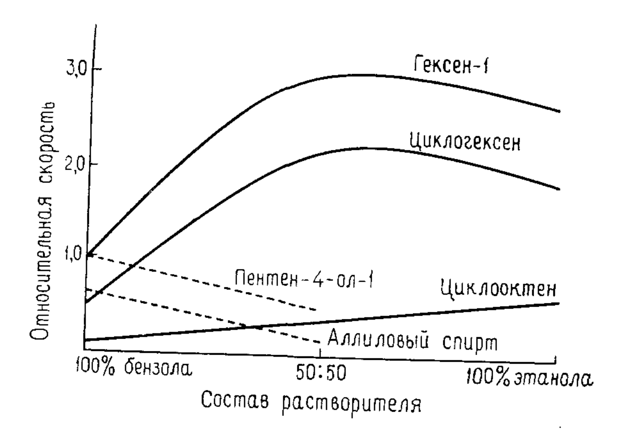


Рис. 2. Зависимость относительных скоростей гидрирования неполярных (———) и полярных (— — —) олефинов от полярности растворителя [23].

либо исходных, либо вновь образующихся центров. В проточных системах перекоординация вновь образующихся центров неизбежно происходит внизу реактора, результатом чего будет выщелачивание. Выщелачивание трудно определить в периодических процессах. Однако в таких процессах большое внимание должно уделяться предотвращению попадания кислорода в конце опыта, поскольку фосфинированные полимерные носители весьма чувствительны к окислению [74, 99]. Образующиеся соединения фосфора(V) не могут связывать родий(I). Для предотвращения выщелачивания рекомендуют [100] закреплять родий(I) по крайней мере через два фосфиновых лиганда, связанных с полимером. Обе фосфиновые группы могут присоединяться к одному центру, как, например, в {Si}—O—$SiMe_2CH_2CH(CH_2PPh_2)_2$ [101—103]. Связь родий(I)—полимер может быть осуществлена через такую группу, как карборан, которая остается координа-

ционно-связанной в ходе гидрирования [104, 105].

Многие катализаторы на основе родия(I) чувствительны к отравлению меркаптанами. Хотя комплексы Уилкинсона показали некоторую устойчивость к такому яду [106], сам Уилкинсон выделил $[Rh(PPh_3)_2HCl(SR)]$ из растворов $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и тиолов [107]. Тиолы, например *н*-бутилтиол, реагируют с комплексом Уилкинсона, закрепленным на фосфинированном оксиде кремния $[\{Si\}—O—CH_2CH_2PPh_2)_3RhCl]$, снижая активность катализатора, но повышая его термостабильность [48—50]. Причины повышения стабильности неясны, так как родий(I) попрежнему остается связанным с SiO_2, показывая тем самым, что по крайней мере одна третичная фосфиновая группа остается связанной с носителем. Кроме того, устойчивое постоянное изменение активности в ряду лигандов $Cl < Br \ll I$ свидетельствует о том, что галоген также остается связанным. Другие соединения серы более вредны. Дисульфид углерода, тиофен и этан-1,2-дитиол дезактивируют закрепленные катализаторы; ди-*н*-бутилсульфид понижает их активность, но увеличивает термостабильность.

Активность закрепленных катализаторов сильно зависит от природы носителя. Так, активность в гидрировании этилена $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, закрепленного на тройном сополимере стирола, дивинилбензола и *п*-стирилдифенилфосфина, резко изменялась при 68 °С [33]. Это объясняли обратимым дискретным изменением величины предэкспоненциального множителя из-за стеклования полимера. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии была определена температура стеклования (80 °С). Хотя авторы объяснили разницу между 68 и 80 °С разной скоростью нагревания в калориметре, она может быть результатом локального нагревания внутри полимера в процессе катализа, который и приводит к кажущейся более низкой температуре стеклования. Не все изменения структуры полимера обратимы. Необратимые изменения могут приводить к дезактивации катализатора [34].

6.9.5.1в. Селективность. Катализаторы, закрепленные на полимерах, могут обладать селективностью из-за снижения скорости гидрирования объемистых олефинов, молекулы которых испытывают трудности в проникновении к активным центрам внутри полимера. Так, относительные скорости гидрирования ряда олефинов в бензоле в присутствии родия, закрепленного на фосфинированном полистироле (размер частиц 100—200 меш, содержание сшивающего агента 2%), снижаются в ряду гексен-1 $\gg$ циклогексен $>$ циклододецен $\gg$ Δ^2-холестен [23—27]. Первая попытка вычислить эффективный размер пор внутри полимера, исходя из селективности субстрата, была не совсем успешной, поскольку вычисленный размер пор оказался около 7 Å,

тогда как измеренный равен 150—300 Å. Хотя молекулы субстратов сольватированы и, таким образом, больше по объему, чем простая молекула, нельзя только этим полностью объяснить столь значительное расхождение результатов расчета и эксперимента. Закрепленный катализатор, обладающий весьма высокой селективностью по отношению к малым олефинам, можно приготовить, обрабатывая предварительно набухший фосфинированный полистирол комплексом Уилкинсона, удаляя растворитель для сжатия гранул полимера и затем отравляя каталитические центры, расположенные на поверхности носителя. При повторном набухании становятся доступными лишь каталитические центры, расположенные глубоко внутри полимера, так что гидрируются только малые олефины [16]. Такие эксперименты легко объясняют различия в селективности закрепленных на полимерах катализаторов, полученных в разных условиях, поскольку изменение условий приготовления приводит к изменению размещения каталитических центров внутри полимера [108—110].

Сильную зависимость селективности от расположения активных центров наглядно иллюстрирует сравнение гидрирования 1,7-*п*-ментена до смеси *цис-* и *транс-п*-ментана. При использовании гомогенного катализатора $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ соотношение *цис*:*транс* составляет 2 : 1, в то время как этот комплекс, закрепленный на полистироле, дает соотношение 3,1 : 1, а при закреплении его на SiO_2 было получено соотношение *цис*:*транс*, равное 9,2 : 1 [28]. По-видимому, при закреплении на SiO_2 создаются наименьшие стерические препятствия. Оксид кремния, вероятно, способствует координационной ненасыщенности активных центров и эффективно стабилизирует ее, не налагая собственных стерических требований. Точно так же влияет на селективность гидрирования $CH_2{=}CH(CH_2)_nCOOH$ (где $n=0$, 1, 2, 4 и 8) в присутствии родия(I) введение в полимерный носитель полярных групп [11].

Растворитель влияет на селективность сложным образом. Так, при изучении относительных скоростей гидрирования гексена-1 и циклогексена в присутствии $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, закрепленного на полистироле со степенью сшивания 1 и 4%, было найдено, что влияние растворителя зависит от концентрации субстрата [23, 39]. При замене бензола на смешанный растворитель бензол : этанол (1 : 1) наблюдается значительное увеличение скорости гидрирования при низких концентрациях субстрата, в то время как при высоких концентрациях субстрата такая замена растворителя вызывает относительно небольшое изменение скорости реакции; более того, при высоких концентрациях циклогексена по мере замены бензола этанолом скорость гидрирования уменьшается. Эти сложные зависимости являются след-

Таблица 1. Скорости гидрирования некоторых олефинов относительно циклогексена в присутствии [(полистирол—C_6H_4—PPh_2)$Rh(PPh_3)_2Cl$] в толуоле [29]

Олефин	Относительная скорость гидрирования в присутствии катализатора	
	с высоким содержанием Rh(I)	с низким содержанием Rh(I)
Циклопентен	1,75±0,03	1,80±0,1
Циклогексен	1,00±0,05	1,00±0,04
Циклогептен	0,805±0,05	0,97±0,06
Циклооктен	0,43±0,08	0,64±0,05
	0,08±0,003	0,35±0,02

ствием, с одной стороны, возрастания концентрации субстрата внутри гранул полимера при увеличении полярности растворителя, а с другой — меньшего набухания носителя в этаноле, чем в бензоле. Эти эффекты важны только при условии, что количество субстрата лимитирует скорость реакции [23, 39]. Ясно, что оптимальным был бы высокополярный растворитель, обеспечивающий хорошее набухание полимера. Тетрагидрофуран отвечает обоим требованиям, и скорости гидрирования пространственно более затрудненного циклогексена в нем выше, чем в бензоле [39, 40].

Селективность по отношению к субстратам с разными размерами молекул можно регулировать, изменяя содержание комплекса на носителе. Большие количества катализатора на носителе приводят к высокой селективности (табл. 1) [29]. Это обусловлено тем, что полимер, окружающий каталитические центры, создает диффузионный барьер между ними и объемом раствора. Градиент концентрации через этот барьер будет наибольшим для самого активного катализатора. Сравним олефины, имеющие различный объем молекул и вследствие этого разные скорости диффузии. Для олефинов с наибольшим молярным объемом градиент концентрации в полимере должен быть самым большим. Следовательно, самый активный катализатор будет предъявлять наибольшие требования к доставке субстрата из раствора к активным центрам, что проявится в увеличении разницы в скоростях диффузии двух олефинов.

Закрепленный на силикагеле [$Rh(PPh_3)_3Cl$] в присутствии избытка трифенилфосфина способствует специфическому восстановлению ацетилена и пропина до этилена и пропилена соответ-

ственно [111а]. В процессе гидрирования ацетилена катализатор претерпевает прогрессирующую дезактивацию, вероятно, из-за сильной координации этилена на активных центрах. Дезактивацию можно уменьшить, используя сильно координирующие растворители и микропористые носители, однако в этом случае увеличение времени жизни катализатора сопровождается понижением его активности.

6.9.5.1г. Региоселективность. Многие ненасыщенные субстраты содержат несколько двойных связей, и часто желательно восстановить одну из них. В таких случаях катализаторы, закрепленные на полимерах, должны быть эффективными, так как они обладают большей потенциальной селективностью. Действительно, они могут иметь в два-четыре раза бо́льшую региоселективность при гидрировании двойной связи боковой цепи эфира стероида **11**, чем соответствующие гомогенные катализаторы [29]. Эта более высокая региоселективность достигается, конечно, при уменьшении активности.

$O{-}C({=}O){-}(CH_2)_n{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH_3$

11

6.9.5.1д. Дейтерообмен. Полистирилфосфин, содержащий комплексы родия(I), способствует обмену D_2/H_2O и D_2/C_2H_5OH; наиболее активный катализатор был получен из $[Rh(C_{10}H_{12})Cl]_2$ [111б].

6.9.5.2. Другие фосфиновые комплексы родия(I). Реакция $[Rh(PPh_3)_4H]$ с поликарбоновыми кислотами, такими, как полиакриловая кислота и полималеиновая кислота, идет с выделением водорода [реакция (11)] и дает активные катализаторы гидрирования олефинов [71].

$$\text{CH}{-}\text{C}(\text{=O})\text{OH} + [\text{Rh}(\text{PPh}_3)_n\text{H}] \xrightarrow[x\,=\,1-3]{} \text{CH}{-}\text{C}(\text{=O})\text{ORh}(\text{PPh}_3)_x + (4-x)(\text{PPh}_3) + \text{H}_2 \quad (11)$$

$$2\,Ⓟ{-}C_6H_4{-}CH_2PPhR + [Rh(nbd)(acac)] \xrightarrow[\text{R = Rh, Me, ментил}]{\text{ТГФ, HClO}_4;\ Ⓟ = \text{смола Меррифилда}} [Rh(Ⓟ{-}C_6H_4{-}CH_2PPhR)_2(nbd)]^+ ClO_4^- + acacH \quad (12)$$

Детальное изучение ряда катализаторов на основе родия(I), полученных по реакции (12), показало [95, 112—115], что их эффективность зависит от некоторых факторов:

1. Пространственных и электронных свойств групп R, которые в основном определяют селективность катализатора.

2. Природы растворителя, особенно от степени набухания полимера в растворителе, что предполагает протекание реакции внутри гранулы полимера.

3. Соотношения фосфор : родий, что особенно важно для предотвращения восстановления координационных центров до частиц металла.

4. Присутствие соединений родия(II). Исследование катализаторов методом ЭПР в процессе и после гидрирования показало присутствие родия(II), что не наблюдается в случае гомогенных катализаторов. Родий(II) образуется во время индукционного периода. Это сопровождается изменением окраски до зеленовато-коричневой.

5. Количества растворителя. При недостатке растворителя водород восстанавливает родий до свободного металла.

Закрепленные катализаторы гидрирования, содержащие родий(II), были получены обработкой полимерного носителя — полидифенилбензилфосфина — с помощью $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ [116] и иммобилизацией $[Rh_2(OAc)_4]$ на фосфинированном оксиде кремния [117]. Последний катализирует дегидрирование изопропанола. Присутствие родия(II) идентифицировали методом ЭПР [116].

Предшественники катионных родиевых(I) катализаторов гидрирования типа $Rh(PPh_3)_n{}^+$, где $n=2$ или 3, и комплексы родия(I), содержащие одновременно PPh_3 и $Ph_2PCH_2CH_2P^+Ph_2 \cdot CH_2Ph$, вводили в набухающие силикаты типа слюды (такие, как гекторит; см. разд. 1.4.2) путем обмена катионов натрия на $[Rh_2(OAc)_{4-x}]^{2+}$ с последующей реакцией с трифенилфосфином или на $Ph_2PCH_2CH_2P^+Ph_2CH_2Ph$ с последующей обработкой трифенилфосфином и $[Rh(cod)Cl]_2$ [118—121]. Оба катализатора более активны в гидрировании гексена-1 в метаноле, чем их гомогенные аналоги. То, что они неактивны в гидрировании бензола, свидетельствует об отсутствии в них частиц металлического родия. Активность и селективность этих катализаторов можно заметно изменять, варьируя растворитель, поскольку растворители в разной степени способствуют набуханию носителя. Начальные скорости восстановления малых алкинов (например, гексина-1 или гексина-2) в метаноле, который способствует набуханию области между слоями носителя и увеличению ее размера в среднем до 7,7 Å, сравнимы со скоростями их гидрирования в присутствии соответствующих гомогенных катализаторов. В случае гидрирования больших алкинов, таких, как дифенил-

ацетилен, внедренный катализатор может быть в 100 раз менее активным, чем его гомогенный аналог. Пространственные затруднения, возникающие при гидрировании в присутствии таких катализаторов, хорошо иллюстрируются уменьшением скорости гидрирования децина-2 до *цис*-децена-2 в растворителях, обеспечивающих различную степень набухания носителя (табл. 2) [119]. Комплекс $[Rh(nbd)(ДФФЭ)]^+ClO_4^-$, «вставленный» в гекторит, катализирует 1,2- и 1,4-присоединение водорода к диенам-1,3 со скоростями в пределах от 10^{-5} до 0,83 относительно соответствующего гомогенного катализатора и с селективностью по отношению к продуктам 1,2-присоединения в 1,5—2,3 раза большей, чем у их гомогенных аналогов [121а]. Если степень набухания носителя сравнима с размером субстрата (как в метаноле), то пространственное строение гидрируемых молекул особенно важно. Однако, когда набухание приводит к много бо́льшим размерам области между слоями носителя по сравнению с размерами молекул субстратов (как в ацетоне), состояние области между слоями приближается к раствору и начинают преобладать другие эффекты, например различие в растворимости внедренного комплекса и гомогенного аналога [121а].

Стремясь расположить активные центры родия(I) непосредственно в растворителе, катионные родиевые комплексы закрепляли на полистироле через длинные алкильные цепочки [45]:

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CH_2NH_2 + CH_2{=}CH(CH_2)_8COCl \xrightarrow[\text{py, 60°C, 12 ч}]{\text{Ⓟ}- = \text{полистирол}} \text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_8CH{=}CH_2$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_8CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{1) } BH_3, SMe_2, 0\,°C, 1\text{ ч; 2) } H_2O_2} \text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_{10}OH$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_{10}OH \xrightarrow[\text{2) } LiPPh_2 \text{ в ТГФ}]{\text{1) TosCl}} \text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_{10}PPh_2$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_{10}PPh_2 \xrightarrow{[Rh(nbd)_2]^+BF_4^-} [Rh(\text{Ⓟ}-C_6H_4-NHCO(CH_2)_{10}PPh_2)_2(nbd)]^+BF_4^- \quad (13)$$

При использовании полученных катализаторов в гидрировании октена-1 в ацетоне оказалось, что [45]:

1. В сравнимых условиях скорость гидрирования не ниже, чем при использовании соответствующего гомогенного катализатора на основе $PMePh_2$.

2. Избыток свободных фосфиновых групп на носителе вреден, вероятно, потому, что они могут взаимодействовать с родием(I), тем самым затрудняя доступ олефинов к атому металла.

3. Закрепленный катализатор обычно остается слегка оранжевым в течение цикла. Это свидетельствует о сохранении координационной природы активных центров. При избытке родия(I)

Таблица 2. Гидрирование децина-2 до *цис*-децена-2 в присутствии катализатора на основе родия(I), внедренного в гекторит. Катализатор получен из $[Rh_2(OAc)_{4-x}]^{2+}$ и PPh_3 (Rh : P = 1 : 6) [119]

Растворитель	Скорость гидрирования (в мл $H_2 \cdot мин^{-1} \cdot ммоль\ Rh^{-1}$) в присутствии катализатора		R_i/R_h	Толщина набухшего слоя, Å
	внедренного в гекторит (R_i)	гомогенного (R_h)		
CH_2Cl_2+7% MeOH	2800	3300	0,85	10,0
MeOH	1200	2800	0,43	7,7
Et_2O : MeOH (3 : 1 объемных частей)	660	2800	0,24	6,7
C_6H_6+7% MeOH	20	1000	0,02	5,7

или при добавлении хлорной кислоты в процессе гидрирования образуется металлический родий.

4. Снижение скорости гидрирования из-за изомеризации октена-1 до октена-2 меньше в случае закрепленного катализатора, чем при использовании гомогенного аналога, содержащего $PMePh_2$.

6.9.5.3. Фосфинитные комплексы родия(I). Попытки использовать полифосфинитные комплексы родия(I) в качестве закрепленных катализаторов были безуспешными [122, 123]. При добавлении $[Rh(CO)_2Cl]_2$ к фосфинированному полиметаллиловому спирту и полиметилметакрилату получали невоспроизводимые результаты. Продукты реакции сильно зависели от природы полимера. Исходные полимеры имели линейное строение. Продукты закрепления были нерастворимыми из-за возникновения сшивок под воздействием родия(I). В результате в молекулах полимера возникают напряжения, система становится нестабильной и самопроизвольно перегруппировывается, вероятно, путем диссоциации фосфинита.

6.9.5.4. Карбонильные комплексы родия. Соединения $[RhL(CO)Cl]_2$, где L=CO, PPh_3, P(толил)$_3$, взаимодействуют с полистиролом, содержащим пиридин, 2,2′-дипиридил и ацетилацетон, образуя закрепленные комплексы. Однако в отличие от незакрепленных комплексов они нестабильны и легко восстанавливаются до металлического родия [62б, 124, 125]. Комплекс $[Rh(CO)_2Cl]_2$ сильно взаимодействует с γ-Al_2O_3, давая продукт более активный в гидрировании пентина-1 и пентина-2, чем исходный $[Rh(CO)_2Cl]_2$ [126, 127]. Он также катализирует гидрирование концевых двойных связей в *транс*-пентадиене-1,3 [127а]. Активность $[Rh_4(CO)_{12}]$, наоборот, несколько уменьшается при

закреплении его на γ-Al_2O_3 [127]; этот катализатор восстанавливает внутренние двойные связи *транс*-пентадиена-1,3, только если концевые двойные связи полностью восстановлены [127б]. Сравнительное изучение декарбонилирования ряда закрепленных на полимерах карбонильных комплексов родия(I),

[(Ⓟ₁)Rh(CO)₂] и [(Ⓟ₂)RhCl(CO)₂], где Ⓟ₁ — полимер, модифицированный пентан-2,4-дионатом или этилдитиокарбаматом, а Ⓟ₂ — полимер, модифицированный этиламином или дифенилфосфином, показало, что их каталитическая активность определяется главным образом легкостью, с которой происходит потеря монооксида углерода, а также зависит от того, сохраняется ли в условиях гидрирования связь родий — полимер [127в].

Комплекс $[Rh_4(CO)_{12}]$ реагирует с $(Ph_2PCH_2CH_2)_2Si(OEt)_2$, образуя кластер $[Rh_4(CO)_{10}\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2Si(OEt)_2\}]$, который изменяет свою структуру при взаимодействии с SiO_2. Хотя термостабильность этого продукта выше, чем комплекса, полученного абсорбцией $[Rh_4(CO)_{12}]$ непосредственно на SiO_2, некоторая активность в гидрировании бензола свидетельствует об образовании металлического родия [128]. При обработке ионита амберлист А-21, содержащего группы $Me_2NCH_2C_6H_4$, с помощью $[Rh_4(CO)_{12}]$ в тетрагидрофуране при 100 °С и $P_{CO}=97$ атм в течение 5 ч образуется смола красного цвета, которая становится зеленой в атмосфере азота [129]. Изменение цвета от красного до зеленого сопровождается потерей карбонильных лигандов. При этом, по-видимому, образуется $[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$, связанный с носителем. Когда в качестве источника водорода используется смесь СО и воды, этот продукт является более активным катализатором селективного гидрирования α,β-ненасыщенных карбонильных соединений и нитрилов, чем его гомогенный аналог, вероятно, потому, что в гомогенном растворе активные частицы Rh_6 легко димеризуются до Rh_{12} [129].

Комплекс $[Rh_6(CO)_{10}]$, связанный с силикагелями, содержащими фосфиновые, аминные и диаминные функциональные группы, сохраняет структуру кластера Rh_6 и проявляет активность в гидрировании олефинов и ацетиленов в газовой фазе при 370 К [130].

6.9.5.5. Металлоорганические родиевые комплексы. Закрепленный на полистироле $[Rh^{III}CpCl_2]$, полученный по реакции (14), является хорошим катализатором гидрирования олефинов и аренов в присутствии избытка триэтиламина при температуре 70 °С и давлении водорода 758,3 кПа [131, 132].

Ⓟ—C₆H₄—CH₂—C₅H₅ + $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ⟶

$\xrightarrow[\text{1 неделя}]{\text{кипячение, MeOH}}$ [Ⓟ—C₆H₄—CH₂—C₅H₄—$RhCl_2$] + HCl (14)

Триэтиламин способствует замещению хлора гидридом:

[~C₅H₄—$RhCl_2$] + H_2 + Et_3N ⟶ [~C₅H₄—Rh(H)Cl] + Et_3NHCl (15)

В отсутствие триэтиламина продукт реакции (14) является эффективным катализатором изомеризации аллилбензола [132]. При использовании трихлорида родия обычный способ закрепления циклопентадиена по реакции хлорметилированного полимера с циклопентадиенилом лития не может быть реализован, так как носитель гидролизуется водой, присутствующей в соли металла. Однако эта методика может быть использована, если источником родия будет служить $[Rh(CO)_2Cl]_2$:

Ⓟ—C₆H₄—CH₂—C₅H₅ ⟶

$\xrightarrow[\text{Ⓟ— = сшитый (20\%) полистирол}]{\text{1) } н\text{-BuLi, ТГФ; 2) } [Rh(CO)_2Cl]_2}$ [Ⓟ—C₆H₄—CH₂—C₅H₄—$Rh(CO)_2$] (16)

В этом случае продукт закрепления эффективен в гидрировании олефинов, альдегидов и кетонов. Следует отметить, что гидрирование сопровождается разложением закрепленного комплекса с образованием частиц родия(0), на которых, вероятно, и происходит восстановление указанных субстратов [133].

Закрепленный комплекс **12** активен в гидрировании замещенных бензолов PhX до замещенных циклогексенов; скорость реакции уменьшается в ряду X=MeO>Me>H [134]. Этот катализатор был получен довольно сложным путем. Сначала проводили сополимеризацию **13** со стиролом и дивинилбензолом и модификацию полученного полимера по реакции (17). Синтезированный носитель обрабатывали $[Rh(CO)_2Cl]_2$ и получали комплекс **12** [реакция (17)]. Такой сложный путь потребовался потому, что полистирол, содержащий циклопентадиен (который

прикреплен непосредственно к фенильному кольцу), синтезированный литированием полистирола с последующей реакцией с циклопент-2-еноном [реакция (18)], не сохраняет ожидаемой структуры, а превращается в смесь продуктов [134].

X
13
1) сополимеризация
2) $н$-BuLi (X = Cl) или сплав Na/K (X = OMe)
P
$[Rh(CO)_2Cl]_2$
[P–…–Rh(CO)$_2$] (17)
12

O
1) PhLi
2) H_3O^+
H Ph
\+ O … Ph
\+ Ph OH
\+ Полимер (18)

Закрепленный на оксиде кремния [{Si}—ORh(аллил)H], полученный обработкой оксида кремния [Rh(аллил)$_3$], является эффективным катализатором гидрирования аренов [135]. Начальная скорость гидрирования бензола (более чем 3000 $ч^{-1}$* при 22 °C и P_{H_2} = 3447 кПа) сохранялась неограниченное время, а нафталина (60 $ч^{-1}$ при тех же условиях) вскоре падала до 7,7 $ч^{-1}$, которая в дальнейшем оставалась постоянной [136]. Уменьшение скорости гидрирования сопровождалось выделением пропана. Полагают, что вначале реакции лиганд η^3-C_3H_5 замещается η^3-$C_{10}H_7$. Нафталин первоначально восстанавливается до тетралина, который впоследствии гидрируется до смеси *цис-* и *транс*-декалинов.

6.9.5.6. Карбоксилатные комплексы родия. В случае фосфинированных носителей главной проблемой является тенденция родия(I) к выщелачиванию в процессе гидрирования, вызванная расщеплением связи родий(I)—фосфор. Этот процесс ускоряется кислородом. Некоторые исследователи пытались решить эту проблему заменой фосфинового лиганда карбоксилатным.

* В данном случае речь идет об активности катализатора. Она выражена как число молей субстрата, превратившихся на моле закрепленного комплекса в час. — *Прим. перев.*

При обработке хлорметилированного полистирола антраниловой кислотой образуется полимер, который, реагируя с трихлоридом родия(III) и затем с борогидридом натрия, дает родиевые(I) катализаторы гидрирования [7, 8]. Эти системы исключительно активны в гидрировании олефинов, ароматических, карбонильных и нитросоединений, а также нитрилов. Они стабильны в течение длительного времени и почти нечувствительны к ядам. Одной из потенциальных проблем использования карбоксилатных лигандов является то, что по отношению к родию(I) они проявляют слабые донорные свойства. Хотя это обстоятельство облегчает образование координационно-ненасыщенного родия(I), оно же не препятствует восстановлению родия(I) до родия(0). Исследования методом РФЭС показали, что при закреплении родия(I) на антраниловой кислоте не происходит образования частиц Rh(0), вероятно, из-за пространственных ограничений, налагаемых полимером. В этой связи более активными катализаторами являются комплексы, закрепленные на носителях с бóльшими степенями сшивания [7, 8]. Комплексы родия(III) с антраниловой кислотой, закрепленные на ионообменных смолах амберлист А-27, катализируют гидрирование децена-1 при комнатной температуре [136а].

Реакция $[Rh(PPh_3)(CO)H]$ с карбоксильными группами сополимеров малеиновой кислоты и различных алкил- и арилвиниловых эфиров [реакция (19)] дает катализаторы гидрирования и изомеризации олефинов [72]. В отличие от рутениевых аналогов (см. разд. 6.9.3) катализаторы на основе родия(I) более эф-

$$[Rh(PPh_3)_3(CO)H] + Ⓟ\text{—}COOH \longrightarrow \left[Ⓟ\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}O\overset{L}{\overset{|}{\underset{\underset{PPh_3}{|}}{Rh}}}\text{—}PPh_3\right] + \left[Ⓟ\text{—}C\overset{O}{\underset{O}{\lessgtr}}Rh\overset{L}{\underset{PPh_3}{\lessgtr}}\right]$$

$$+ \left[Ⓟ\text{—}C\overset{O}{\underset{O}{\lessgtr}}\overset{L}{\overset{|}{Rh}}\overset{PPh_3}{\underset{PPh_3}{\lessgtr}}\right] \qquad (19)$$

$L = CO, PPh_3$

фективны в гидрировании, чем в изомеризации. В процессе использования их активность прогрессивно возрастает вследствие отщепления карбонильных и трифенилфосфиновых лигандов и образования координационно-ненасыщенных центров. Тем не менее активность этих контактов всегда меньше, чем в случае гомогенных аналогов на основе изобутирата [71, 72].

Трихлорид родия, закрепленный на сополимере эфира акриловой кислоты и дивинилбензола или на полистироле, сшитом

функциональными группами иминодиуксусной кислоты, действует как селективный катализатор гидрирования двойных связей олефинов, не проявляя активности по отношению к карбонильным группам и ароматическим кольцам [137, 138]. В последнем случае активным катализатором может быть металлический родий, поскольку при активации кипячением в водном метаноле катализатор чернеет. При кипячении в воде полимер остается желтым и не проявляет активности в гидрировании [138].

Димерный комплекс $[Rh(OAc)_2]_2$ в присутствии активирующего лиганда трифенилфосфина катализирует дегидрирование пропанола-2 [138а]. При замене трифенилфосфина фосфинированным оксидом кремния дегидрирование происходит без индукционного периода с постоянной скоростью. Это свидетельствует об отсутствии дезактивации закрепленного катализатора во время реакции в противоположность его гомогенному аналогу [138б].

6.9.5.7. Амидные и имидазольные комплексы родия. При кипячении трихлорида родия(III) с полиамидами в водном растворе взаимодействие родия(III) с амидной группой сопровождается его восстановлением до родия(I). Полученные в результате закрепления комплексы [(Ⓟ—CONHR)RhH... катализируют гидрирование олефинов, ароматических и нитросоединений при комнатной температуре и атмосферном давлении [139]. Комплексы $[Rh(nbd)L_2]$, приготовленные обработкой $[Rh(nbd)_2]ClO_4$ суспензией полиимидазола или политетраметилимидазола, менее активны в гидрировании фенилацетата, чем их гомогенные аналоги, но более активны в гидрировании гексена-1 [139а].

6.9.5.8. Тиоэфирные комплексы родия. Биядерные комплексы родия(I), связанные тиоэфирными мостиками с хлорметилированным полистиролом [реакция (20)], катализируют гидрирование циклогексена при давлении водорода 3 атм и температуре 40 °С [140].

Ⓟ—C₆H₄—CH₂Cl —(1) тиомочевина; 2) NaOH)→ Ⓟ—C₆H₄—CH₂SH —(BuLi)→ Ⓟ—C₆H₄—CH₂SLi

↓ $[Rh(\mu\text{-}Cl\{P(OMe)_3\}_2]_2$ (20)

[Ⓟ—C₆H₄—CH₂S(μ)Cl-Rh₂{P(OMe)₃}₄] —($[Rh(\mu\text{-}Cl)\{P(OMe)_3\}_2]_2$)→ [Ⓟ—C₆H₄—CH₂S / SCH₂—C₆H₄—Ⓟ bridged Rh₂{P(OMe)₃}₄]

6.9.5.9. Органические комплексы родия(III). Соединение [Rh(аллил)$_3$] взаимодействует с силикагелем, образуя закрепленный комплекс родия(III), [{Si}—ORh(аллил)$_2$], который при гидрировании в обычных условиях дает [{Si}—ORhH(аллил)] [141]. Эти родиевые комплексы, будучи закрепленными через «жесткие» оксидные лиганды, сохраняют родий в окислительном состоянии (+3) и, как результат, промотируют реакции, действуя подобно кислотам Льюиса. Таким образом, они способствуют обмену H/D [реакция(21)], а также обмену H/D между бутаном и газообразным дейтерием. Последняя реакция может включать отщепление гидрида от бутана родием(I) с

Si—ORh(H)(аллил) / Si—OH + D_2 ⟶ Si—RH(H)(D)(аллил) / Si—$\overset{+}{O}$(D)(H) ⟶ Si—ORh(H)(аллил) / Si—OH + HD (21)

образованием карбониевого иона, который либо стабилизируется, либо депротонируется оксидным носителем. Эти катализаторы, вероятно, будут изучаться дальше, поскольку активация связи углерод — водород становится все более популярной областью исследования.

6.9.6. АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

В последние 20 лет возросла потребность в оптически чистых хиральных соединениях. Однако их использование несколько сдерживается из-за того, что обычно только один оптический изомер хирального медикамента терапевтически активен, а «неактивный» изомер может быть не просто неактивным, но в некоторых случаях очень вредным. Асимметрический синтез в производстве оптических изомеров позволяет избежать использования оптически активных исходных веществ, а также реагентов для разделения энантиомеров. Высокая активность родиевых(I) гомогенных катализаторов гидрирования привела к поискам комплексов родия(I), которые катализируют асимметрическое гидрирование [142]. Значительный успех был достигнут при использовании гомогенных катализаторов, содержащих ряд оптически активных лигандов, в частности (—)-diop (**14**), который приготавливается из недорогого, промышленно доступного при-

родного хирального вещества L(+)-винной кислоты. Недавно ряд исследований предприняли попытки закрепить такие опти-

14

чески активные родиевые(I) комплексы на нерастворимых носителях.

Первой была попытка закрепить асимметрические комплексы, включая родий(I)-diop, на смоле Меррифилда [143]:

(22)

Если в неполярных растворителях такие полимеры набухают, то в полярных, наоборот, сжимаются, затрудняя тем самым доступ молекул субстрата к активным центрам катализатора. Поэтому они не подходят для гидрирования субстратов типа ациламидоакриловых кислот, которые растворимы только в полярных растворителях. Даже с субстратами, растворимыми в бензоле, катализаторы на основе закрепленных таким образом комплексов родий(I)-diop дают более низкий оптический выход, чем их гомогенные аналоги [143]. Чтобы получить полимеры, способные набухать как в полярных, так и в неполярных растворителях, исследовали сополимеризацию функционализированного стирола с гидроксиэтилметакрилатом [144, 145], реакция (23). Образующийся полимер (15) набухает в спиртах и других полярных растворителях. Гидрирование α-N-ациламиноакриловых кислот в этаноле в присутствии катализатора **15** дает те же оптические выходы и приводит к образованию аминокислот, имеющих ту же абсолютную конфигурацию, что и в присутствии растворимых форм катализатора, однако скорости гидрирования ниже. Полимерные катализаторы могут быть отделены фильтро-

ванием и повторно использованы без потери оптической чистоты в том случае, если исключить присутствие кислорода [144, 145].

(23)

15

Другой подход к использованию гидрофильного сополимера для повышения селективности родий(I)-diop состоит в выявлении влияния молекулярной массы несшитого полистирола. Оптическая селективность падает с уменьшением молекулярной массы как результат стремления низкомолекулярных полимеров свертываться и тем самым ослаблять эффективное асимметрическое взаимодействие [146—148]. Таким образом, идеальным был бы относительно жесткий носитель, на котором каталитические центры изолированы. Это подтверждается закреплением комплексов родий(I)-diop на силикагеле:

$$SiO_2 + \text{(Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{-диоксолан-C(CH}_3)(CH_2)_4Si(OEt)_3 \xrightarrow{\text{в токе } N_2} Si\text{—}(CH_2)_4\text{diop} \xrightarrow{[Rh(\text{циклооктен})_2Cl]_2} Si\text{—}(CH_2)_4\text{diop—Rh}^{I} \quad (24)$$

Хотя активность закрепленного катализатора на порядок ниже, чем у гомогенного, их асимметрическая эффективность сравнима [149].

Вероятно, такое объяснение несколько упрощенное. Это основывается на следующем факте. Если закрепить diop на графите и затем обработать $[Rh(cod)Cl]_2$, то получаются катализаторы, которые дают меньшие оптические выходы, чем гомогенные аналоги, и, что более важно, продукты гидрирования противоположной (по сравнению с гомогенным вариантом) конфигурации [150]:

$$\text{Графит} \xrightarrow{KMnO_4} (G)\text{—COOH} \xrightarrow{SOCl_2} (G)\text{—COCl} \xrightarrow[\text{в пиридине}]{HO-C_6H_4-CHO} (G)\text{—C(O)—O—}C_6H_4\text{—CHO}$$

1) HO(H)C(CH₂OTos)–C(H)(OH)CH₂OTos; 2) $LiPPh_2$; 3) $[Rh(cod)Cl_2]_2$ или $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$

$$\left[(G)\text{—C(O)—O—}C_6H_4\text{—CH}\lt\text{(диоксолан с }CH_2PPh_2\text{)}_2Rh(Cl)(S)\right] \quad (25)$$

(S = растворитель или олефин)

Это может быть обусловлено изменением структуры катализатора при закреплении или участием в гидрировании поверхностных фенольных групп, образующихся на графите в процессе его предварительного окисления перманганатом калия. Последнее согласуется с уже упомянутыми наблюдениями и другими фактами, приведенными ниже, подтверждающими, что локальное окружение активного центра действительно имеет большое значение.

Стремясь значительно изменить локальное окружение активного центра, рядом с центром родий(I)-diop размещали оптически активные спиртовые функциональные группы [35]:

(26)

Первоначально вводят кетонные группы, которые можно асимметрически восстановить до спиртовых групп любой конфигурации. В протонных растворителях, таких, как смесь бензол—этанол, оптический выход не зависит от абсолютной конфигурации спиртовых групп сополимера, однако в апротонных растворителях — зависит. Например, в тетрагидрофуране в случае R-конфигурации спиртовых групп носителя оптический выход составил 40%, тогда как S-конфигурация спиртовых групп сополимера давала оптический выход лишь 25%. Таким образом, спиртовые группы полимерной матрицы явно принимают участие в сольватации переходного состояния в отсутствие протонного растворителя [35, 151].

Ферменты часто имеют асимметрические активные центры. В этой связи, если ахиральный катализатор иммобилизовать внутри полости фермента вблизи его активного центра, такая система может быть катализатором асимметрического гидрирования:

$$\text{фермент с хиральной плоскостью}(*) + ML_n \longrightarrow \text{фермент с катализатором, иммобилизованным в полости } (-ML_m) + (n-m)L \qquad (27)$$

фермент с хиральной плоскостью(*) — ахиральный гомогенный катализатор — фермент с катализатором, иммобилизованным в полости

В настоящее время эта идея реализуется. Например, фермент авидин имеет хиральную полость, которая хорошо связывает субстрат биотин. Биотин по реакции (28) превращают в производное одновалентного родия **(16)**, которое затем вводят в авидин. Полученный продукт использовали в качестве катали-

1) $(Ph_2PCH_2CH_2)_2N^+H_2Cl^-$, ДМФ, Et_3N
2) $[Rh(nbd)_2]^+X^-$, ТГФ

$\longrightarrow [\ldots]^+X^-$ (28)

16

затора гидрирования α-ацетамидоакриловой кислоты при 0 °С и $p_{H_2}=1{,}5$ атм. Оптический выход составил 34—41% при мольной активности катализатора свыше 500 $ч^{-1}$ [36]. Таким образом, асимметрическое окружение в полости фермента приводит к получению асимметрических продуктов при гидрировании в присутствии ахирального комплекса родия(I). Подобный результат получен в работе [152]. Катализатор синтезировали взаимодействием ахирального фосфина Ph_2PCl с оптически активной целлюлозой и последующим введением родия(I) по равновесной реакции с комплексом Уилкинсона. При гидрировании N-α-фтал-

имидоакрилата до метил-N-фталоил-D-аланината оптический выход составил 11—28% [152].

Связанные с полимером хиральные пирролидинфосфиновые лиганды **17а** и **17б** использовали для закрепления нейтрального (**18**) или катионного (**19**) комплексов родия(I) [153, 154]:

(29)

В бензоле комплекс **18** катализирует асимметрическое гидрирование кетопантолактона до R(—)-пантолактона [реакция (30)] с оптическим выходом 73,4% (L=**17а**) и 75,7% (L=**17б**) [153].

(30)

В асимметрическом гидрировании итаконовой кислоты до метилянтарной кислоты и Z-α-ацетамидокоричной кислоты закрепленный катионный комплекс **19** оказался более эффективным, чем **18**, причем в оптимальных условиях **19** был столь же активным, как его гомогенный аналог. Однако в случае **19** необходимо более тщательно контролировать оптимальные условия процесса, чем при гомогенном гидрировании [154].

Хиральную диментилфосфиновую группу прикрепляли к полистирольной смоле с образованием продуктов **20** и **21** [155, 156]:

Ⓟ—C_6H_4—P(ментил)$_2$ **20**

Ⓟ—C_6H_4—CH_2P(ментил)$_2$ **21**

Закрепляя родий(I) на **20** и **21**, получали малоактивные катализаторы, тем не менее в их присутствии Z-α-ацетамидокоричная кислота гидрируется с высоким оптическим выходом (58%). Оптический выход сильно зависит от растворителя, изменяясь с 58% в смеси бензол : этанол (1 : 1) до 14% в смеси этанол : диоксан и лишь до 8% в смеси этанол : тетрагидрофуран. Если при повторном использовании катализатор случайно подвергался действию кислорода, то активность и оптический выход значительно уменьшались [155, 156]. Известен лишь один катализатор асимметрического гидрирования, полученный при закреплении асимметрического комплекса родия(I), [Rh(cod){(R)-(+)-$PhCH_2CH(NHAc)COOH$}]$^+ClO_4^-$, на гекторите; он катализирует асимметрическое гидрирование Z-α-ацетамидокоричной кислоты [157].

6.9.7. ИРИДИЙ

При закреплении комплекса Васка на фосфинированном полистироле получали катализатор, более активный в гидрировании 4-винилциклогексена до 4-этилциклогексена и циклооктадиена-1,5 до циклооктена, чем гомогенный аналог при одинаковом соотношении P : Ir [46, 158—161]. Это наводит на мысль, что закрепленные фосфиновые лиганды недостаточно подвижны во время ключевых стадий реакции гидрирования, чтобы связать закрепленные координационно-ненасыщенные иридиевые интермедиаты со скоростью, эквивалентной скорости их связывания растворенным трифенилфосфином. На эти катализаторы очень необычно влияет температура: скорость гидрирования увеличивается с уменьшением температуры. Вероятно, это происходит вследствие большей подвижности закрепленных групп —PPh_2 при более высоких температурах, что позволяет им более успешно конкурировать с олефином за место в координационной сфере иридия. Комплексы иридия(I), закрепленные на полистироле, можно выносить на воздух без потери активности. Нередко при повторном использовании активность может даже увеличиться из-за образования гидридного комплекса во время индукционного периода первого цикла. Активность таких катализаторов увеличивается в диметилформамиде (ДМФ) вследствие

конкуренции между ДМФ и фосфиновым лигандом, приводящей к образованию высокоактивного $[(\text{Ⓟ}{-}PPh_2)IrCl(CO)(ДМФ)]$ [158].

Очень активными катализаторами гидрирования олефинов оказались пиридин-фосфиновые комплексы иридия(I). Однако они быстро дезактивируются по механизму, предположительно включающему стадию димеризации. Попытка стабилизировать катализаторы закреплением иридия(I) на сильносшитом (40%) фосфинированном полистироле не имела успеха [158а], хотя, вероятно, это произошло вследствие использования в качестве растворителя дихлорметана, а не из-за неудачного выбора матрицы для предотвращения димеризации внутри полимера.

Комплекс Васка, закрепленный на фосфинированном полистироле, не только катализирует гидрирование молекулярным водородом, но и способствует гидрированию α,β-ненасыщенных кетонов путем переноса водорода от муравьиной кислоты [162]:

$$RCH{=}CHCOR' + HCOOH \xrightarrow{[(\text{Ⓟ}{-}PPh_2)_x IrCl(CO)(PPh_3)_{2-x}]} RCH_2CH_2COR' + CO_2 \quad (31)$$

Как и многие реакции, катализируемые закрепленными комплексами, этот процесс в значительной мере зависит от растворителя. При прочих равных условиях степень конверсии растет в ряду толуол (62%) < этиленгликоль (89%) < декан (98%) < < декалин (99%). Этот эффект обратим, и при использовании исходного растворителя степень конверсии понижается до первоначального значения. Сравнение незакрепленных и закрепленных катализаторов на основе иридия(I) показало, что закрепленные катализаторы более эффективны, а также могут использоваться многократно, тогда как незакрепленные — нет. Менее чем 50 млн$^{-1}$ иридия(I) выщелачивается с катализатора за время первых трех циклов, после чего потери металла практически не происходило [162].

Тетраиридиевые кластеры, закрепленные на фосфинированном полистироле $[(\text{Ⓟ}{-}PPh_2)_x Ir_4(CO)_9(PPh_3)_{3-x}]$ активны в гидрировании этилена при 30 °C и атмосферном давлении водорода [163, 164]. Катализаторы нельзя получить прямым закреплением $[Ir_4(CO)_{12}]$. Их синтезируют обработкой фосфинированного полимера цинком, моноксидом углерода и либо $[Ir(CO)_2Cl(n\text{-толуидин})]$, либо $[Ir(cod)Cl]_2$ для осуществления образования кластеров *in situ*. Фосфинированный оксид кремния $[Si]{-}(CH_2)_3PPh_2$, реагируя непосредственно с $[Ir_4(CO)_{12}]$, приводит к разрушению кластера и (или) агрегации металла [165].

Однако в присутствии либо пиридина, либо триметиламин-N-оксида образуются комплексы $[(\{Si\}-(CH_2)_3PPh_3)Ir(CO)_{11-n}\cdot(PPh_3)_n]$, где $n=0-2$ [166]. Эти закрепленные кластеры термически стабильны ниже 330 °C и неактивны в гидрировании этилена при комнатной температуре. Они проявляют некоторую активность при повышенных температурах. Однако при этом активными центрами катализатора скорее всего служат не закрепленные тетраиридиевые кластеры, а продукты их разложения.

6.9.8. НИКЕЛЬ

Комплексы никеля не нашли широкого применения в гомогенном гидрировании. Поэтому имеется мало работ, посвященных закрепленным катализаторам на основе комплексов никеля, в которых комплекс сохраняется в ходе реакции, а не восстанавливается до металлического никеля. Фосфинированный сшитый полистирол обрабатывали $NiCl_2\cdot6H_2O$ и получали более селективный катализатор восстановления нитробензола борогидридом натрия, чем соответствующий гомогенный катализатор:

$$PhNO_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{NaBH_4} PhNO + \underset{\mathbf{22}}{PhN(\rightarrow O){=}NPh} + \underset{\mathbf{23}}{PhN{=}NPh} + \underset{\mathbf{24}}{PhNHNHPh} + PhNH_2 \qquad (32)$$

В частности, в оптимальных условиях в присутствии катализатора на основе полистирола, содержащего группы $-CH_2PPh_2$, получали 60% азоксибензола (22) (табл. 3) [167]. Однако в ходе

Таблица 3. Селективность гомогенных и закрепленных на полимерах комплексов никеля(II) в гидрировании нитробензола по реакции (32) [167]

Катализатор	Выход, %		
	22	**23**	**24**
$[Ni(PPh_3)_2Cl_2]$	10	40	40
Ⓟ—C_6H_4—$PPh_2 + NiCl_2\cdot6H_2O$	55	5	
$[Ni(PhCH_2PPh_2)_2Cl_2]$	50	20	
Ⓟ—C_6H_4—$CH_2PPh_2 + NiCl_2\cdot6H_2O$	60	5	

реакции комплексы никеля(II) восстанавливаются до мелкодисперсных частиц металлического никеля.

Никель(II), закрепленный на антраниловой кислоте, связанной с сильносшитым полистиролом [реакция (33)] катализирует гидрирование олефинов, диенов и нитробензола. Этот катализатор не особенно активен и имеет относительно короткое время жизни [108]. Гидрирование нитробензола протекает неполностью и заканчивается образованием липкого аморфного вещества, содержащего небольшое количество анилина.

(33)

Никелевые катализаторы, полученные соконденсацией никеля и арена на Al_2O_3 при —196 °С, содержат не закрепленные комплексы никеля(0), а частицы металлического никеля, которые активны в гидрировании и гидродеалкилировании толуола [169]. Закрепленные никелевые катализаторы, полученные пиролизом комплексов $[Cp_2Ni_2(CO)_2]$ и $[Cp_3Ni_3(CO)_2]$, диспергированных на силикагеле и стекле викор, активны в гидрировании этилена и бензола [170]. Для активации никелевых катализаторов, полученных адсорбцией стеарата никеля(II) на γ-Al_2O_3 [171] и нафталингидроксамата никеля(II) на полиацетилене [172, 173], использовали триэтилалюминий. Первая система катализирует гидрирование полиолефинов, а вторая — гидрирование фенилацетилена.

6.9.9. ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНА

Первая опубликованная работа по закрепленным металлокомплексным катализаторам была посвящена использованию катионных комплексов $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, закрепленных на сульфированном полистироле. Однако, чтобы соли ме-

таллов(II) использовать в качестве катализаторов гидрирования олефинов, они должны быть восстановлены гидразином до мелкодисперсного металла. Приготовленные таким образом палладиевые катализаторы применяли для гидрирования алкенов [174, 175]. Палладиевые катализаторы, полученные прокаливанием молекулярных сит NaY, обработанных $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, использовали как катализаторы окислительного дегидрирования циклогексана [176]. Эти реакции являются типичными примерами многих реакций, катализируемых закрепленными комплексами палладия и платины, в которых роль комплексов заключается в восстановлении их с образованием чрезвычайно мелкодисперсных и потому очень активных частиц металла.

Некоторые авторы сообщили об исследовании комплексов $[MCl_4]^{2-}$ (*M*=Pd, Pt), закрепленных на анионитах. Большие различия в активности и селективности таких катализаторов объясняются главным образом разными степенями сшивания ионообменных смол; бо́льшая активность и селективность наблюдается при меньших степенях сшивания полимерного носителя. Эти катализаторы использовались в гидрировании олефинов, ацетиленов, аллилового спирта, коричного альдегида, циклопентадиена и нитробензола [30—32, 177—183]. В ряде случаев неясно, что является активными центрами катализаторов: анионные комплексы металла(II) или свободные металлы, хотя в других случаях присутствие свободных металлов доказано. Следовательно, неизбежно сравнение с гетерогенными аналогами, такими, как палладий на активированном угле. Бо́льшая дисперсность палладия на анионите, чем на активированном угле, объясняет бо́льшую активность многих палладиевых катализаторов, закрепленных на ионообменных смолах [32]. Однако важную роль в системе, закрепленной на смоле, играют стерические препятствия. Так, $[PdCl_4]^{2-}$ на анионите в 5 раз эффективнее палладия на активированном угле в гидрировании циклогексена (80 °С, 25 атм), в то время как последний в 33 раза активнее катализатора на основе смолы при восстановлении 1,2-диметилциклогексена и в 11 раз при восстановлении 2,3-диметилциклогексена [30]. Закрепленный на амберлисте А-27 комплекс $[PdCl_4]^{2-}$ значительно более селективен в гидрировании аллилового спирта до пропанола, чем Pd/C [32]. При гидрировании стирола в присутствии $[PdCl_4]^{2-}$/амберлист А-27 скорость реакции снижалась с увеличением молекулярной массы растворителя в ряду спиртов MeOH > EtOH > *изо*-PrOH [183].

Сравнение эффективности ряда катализаторов в гидрировании нескольких терпенов показало, что палладий на активированном угле был более активным, чем $[PdCl_4]^{2-}$ на амберлисте А-27 или амберлисте А-15, которые в свою очередь были активнее $[PdCl_4]^{2-}$ на полисахаридном анионите сефадекс QAE 50.

Однако катализаторы, закрепленные на ионообменных смолах, имели бо́льшую регио- и стереоселективность, чем палладий на активированном угле; селективность зависела от растворителя и была больше в уксусной кислоте, чем в этаноле (табл. 4) [184].

Таблица 4. Сравнение селективностей закрепленных комплексов палладия в гидрировании α-пинена [184]

Катализатор	Раствори-тель	Селективность, %	
		25	26
$[PdCl_4]^{2-}$/амберлист А-27	EtOH	72	28
	HOAc	82	18
$[PdCl_4]^{2-}$/сефадекс QAE 50	EtOH	76,5	23,5
	HOAc	85,5	14,5
Палладий на активированном угле	EtOH	68,5	31,5
	HOAc	72	28

Бисфосфиновые дихлорокомплексы палладия(II) и платины(II) оказались очень эфективными катализаторами селективного восстановления полиенов до моноенов [185—188]. Особый интерес представляет селективное гидрирование растительных масел для производства маргарина и других твердых жиров. При этом необходимо удалить весь катализатор в конце реакции, что трудно осуществить в случае гомогенных катализаторов. Поэтому некоторые группы исследователей предприняли попытки закрепить $PdCl_2$ и $PtCl_2$ на полимерных фосфиновых лигандах [189—193]. Закрепленный на фосфинированном полистироле $PtCl_2$ ведет себя по существу так же, как его незакрепленные аналоги: нуждается в активации хлоридом олова(II) и имеет активность, которая возрастает по мере увеличения количества платины в полимере [189, 190]. Однако в случае систем на основе палладия(II) наблюдаются заметные различия между катализаторами, закрепленными на полимерах, и их гомогенными аналогами (табл. 5) [189—193]. На основе детального исследования этих различий высказано предположение, что более высокая активность закрепленных комплексов палладия объяс-

няется следующим: на атом палладия в закрепленных системах приходится менее двух фосфиновых лигандов. В результате стабильность Pd(II) снижается и увеличивается вероятность образования очень активного палладия(0), тонко диспергированного внутри носителя [193]. Закрепленный на фосфинированном полистироле $PdCl_2$ также может быть использован в качестве катализатора гидрирования моноолефинов и ацетиленов. Их высокая селективность позволяет легко осуществлять неполное восстановление изолированных тройных связей [194].

Таблица 5. Различие в поведении гомогенного и закрепленного комплексов палладия(II) в гидрировании полиолефинов

Характеристика	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	$PdCl_2$, закрепленный на фосфинированном полистироле
Давление водорода, необходимое для проявления активности, атм	35	1
Индукционный период	Нет	Индукционный период зависит от температуры
Изменение цвета катализатора в процессе гидрирования	Нет, остается желтым	Меняется от слабо-желтого до серо-зеленого
Влияние добавки $SnCl_2$	Необходима для проявления активности	Делает катализатор неактивным при $P_{H_2}=1$ атм
Влияние добавки PPh_3	Не сообщается	Делает катализатор неактивным при $P_{H_2}=1$ атм

Биядерные комплексы палладия(II), закрепленные на фосфинированном силикагеле, могут осуществлять селективное неполное или полное гидрирование циклопентадиена [196]. Активные катализаторы получаются при закреплении посредством монофосфиновых групп; бидентатные и тридентатные фосфины дают неактивные продукты [197]. Сравнение активностей закрепленных палладиевого(0) комплекса $[(\{Si\}{-}CH_2CH_2PPh_2)\cdot$ $\cdot Pd(ДБА)]$ и палладиевого(II) комплекса $[(\{Si\}{-}CH_2CH_2PPh_2)\cdot$ $\cdot PdCl_2]$ показывает, что первый в 3 раза активнее в гидрировании циклопентадиена [197]. Чтобы ацетат палладия(II), закрепленный на фосфинированном полистироле, проявлял активность в гидрировании фенилацетилена и стирола, также необходима координация монодентатного фосфина [198]. Необычно то, что эти катализаторы более активны в гидрировании олефинов, чем ацетиленов. Палладий(II), закрепленный на фосфинированном силикагеле, содержащем $-(CH_2)_3PPh_2$, $-n\text{-}C_6H_4CH_2PPh_2$, $-n\text{-}C_6H_4CH_2OCH(CH_2PPh_2)_2$ и $-(CH_2)_3OCH(CH_2PPh_2)_2$, использовали в гидрировании ряда олефинов [198а—198г].

Биметаллические кластерные комплексы $[Pt_2Co_2(CO)_8(Ⓟ—PPh_2)_2]$,

$[PtFe_2(CO)_8(Ⓟ—PPh_2)_2]$, $[PtRu_2(CO)_{8-x}$(дфэ)$(Ⓟ—PPh_2)_x]$, $[Pt_2Ru(CO)_5(Ⓟ—PPh_2)_3]$,

закрепленные на фосфинированном полистироле, активны в гидрировании этилена при температурах ниже 100 °C и атмосферном давлении водорода [68а, 199, 200].

Некоторые группы исследователей сообщили о катализаторах гидрирования на основе палладия и платины, закрепленных с помощью азотных донорных лигандов. Особенно интересен катализатор, полученный при взаимодействии $PdCl_2$ с поливинилпиридином. Сотрудники Института химии в Шанхае показали [201], что активность и селективность этих катализаторов в гидрировании олефинов зависит как от молярного отношения N : Pd, так и от координационной способности растворителя. В отличие от рассмотренных выше катализаторов, закрепленных на фосфинированных носителях, и описанных ниже катализаторов, закрепленных с помощью дипиридила, комплексы палладия с поливинилпиридином не столь легко восстанавливаются водородом до металла. Другие китайские исследователи в качестве носителей использовали сополимеры акрилонитрила и дивинилбензола, а также 2-N-винилпирролидона и дивинилбензола [201а].

Комплексы палладия и платины, закрепленные с помощью связанного с полистиролом дипиридила [реакция (34)], являются активными катализаторами гидрирования олефинов при нормальных температуре и давлении [125, 202, 203]. Производное ацетата палладия(II), 27, оказалось удобным катализатором

$$Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—Li} + \text{bipy} \longrightarrow Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—bipy} \xrightarrow{MX_2} [(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—bipy})PdX_2] \quad (34)$$

27

M = Pd, X = OAc
M = Pd, Pt, X = Cl

гидрирования олефинов и ацетиленов. Более замещенные или стерически затрудненные олефины менее легко восстанавливаются, чем олефины, у которых строение проще, тогда как в случае ацетиленов скорость реакции слабо зависит от строения субстратов. Вместе с тем ацетилены преимущественно гидрируются до олефинов. Если реакцию остановить после поглощения одного эквивалента водорода, то можно получить олефины с хоро-

шим выходом и без значительной изомеризации [203]. В конце гидрирования палладий в продукте **27** восстанавливается до Pd(0), однако точное строение палладиевых активных центров неясно. Конечно, образовавшийся Pd(0) является активным катализатором, а его селективность сравнима с селективностью системы, содержащей палладий(II). Сходный результат был получен при использовании катализатора **27** на основе $PdCl_2$, тогда как аналогичное производное $PtCl_2$ не восстанавливалось до металлической платины, но тем не менее оказалось активным катализатором гидрирования при 70 °С и давлении водорода 3 атм [125].

Закрепленный через γ-аминопропильные группы, связанные с силикагелем, $PdCl_2$ оказался удобным селективным катализатором неполного восстановления метилциклопентадиена и $HC{\equiv}CCMe_2OH$ [204]. Однако его способность катализировать восстановление нитробензола до анилина свидетельствует о том, что на самом деле катализатором является металлический палладий [1]. Вероятно, это справедливо и для закрепленных на SiO_2 комплексов палладия с полиакрилонитрилом, которые, по сообщению китайских ученых, активны в гидрировании нитробензола до анилина [206], а также для катализатора гидрирования олефинов на основе палладия, закрепленного на SiO_2 через нитрильную группу ({Si}—CH_2CH_2CN/Pd), о котором сообщали советские исследователи [207].

Как палладий(II) [208], так и платина(II) [209], закрепленные на полиамидах, оказались весьма активными катализаторами гидрирования олефинов. Активность и селективность палладиевых комплексов зависела от природы субстрата и растворителя, что противоречит поведению обычных палладиевых катализаторов. Этот факт, а также необычное распределение продуктов реакции использовали в качестве аргументов в пользу того, что Pd(II) может быть активным катализатором гидрирования [208]. Тем не менее платиновые катализаторы, кроме гидрирования олефинов, активны в восстановлении нитробензола до анилина [209], а эта реакция считается тестом на присутствие в катализаторе металлической платины [1].

Палладий(II), закрепленный на антраниловой кислоте, связанной с хлорметилированным полистиролом, менее активен в гидрировании эфиров соевых масел и метилсорбата, чем Pd/Al_2O_3; однако он столь же селективен в гидрировании эфиров соевых масел и более селективен в гидрировании метилсорбата [9, 9а]. Катализатор, закрепленный с помощью антраниловой кислоты, очень стабилен. Его время жизни не менее 10 000 циклов на атом палладия. Главным механизмом дезактивации является не выщелачивание палладия(II), не его восстановление [РФЭС подтверждает присутствие Pd(II)], а измене-

ние структуры полимерного носителя [7, 10]. Несмотря на меньшую селективность в гидрировании алкинов по сравнению с катализатором Линдлара, который осуществляет гидрирование до *цис*-олефинов, комплекс **28** стабилен на воздухе и при хранении [11].

28

Катализаторы, в которых палладий непосредственно связан с полистиролом, проявляют активность в гидрировании лишь после образования Pd(0) [210]:

$[Pd(cod)Cl_2]$

активный катализатор

$[Pd(PBu_3)_2Cl_2]$

(35)

$[(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—})_n\text{—}PdCl(PBu_3)_2Cl_{n-1}]$ —восстановление→ Активный катализатор

неактивный катализатор

6.9.10. АКТИНОИДЫ

Органоактиноиды $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Me_2]$, где M=U или Th, реагируют с Al_2O_3, выделяя метан и образуя закрепленные комплексы $[(\{Si\}\text{—}O\text{—})_nM(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Me_{2-n}]$, где $n=1$ и 2 [211]. Они оказались весьма эффективными катализаторами гидрирования пропилена, несмотря на то, что активны лишь 12,5% адсорбированных частиц актиноида. Следует отметить, что активность закрепленных каталитических центров значительно выше, чем их гомогенных аналогов.

6.10. Восстановление неорганических молекул

Тетрафенилпорфириновые комплексы кобальта катализируют восстановление оксида азота NO как водородом, так и монооксидом углерода до азота, гемиоксида N_2O и аммиака. Активность комплексов кобальта значительно увеличивается при их закреплении либо на диоксиде титана, либо на полимерах, содержа-

щих имидазольные функциональные группы [212—215]. По сравнению с незакрепленным комплекс, связанный с TiO_2, в 3000 раз активнее. Это говорит о специфической роли носителя, поскольку закрепление тетрафенилпорфирина кобальта на SiO_2, имеющем более развитую поверхность, дало лишь десятикратный выигрыш в активности по сравнению с гомогенной системой [213, 215].

Обзор каталитических свойств иммобилизованных комплексов переходных металлов и их применения для фиксации азота опубликован группой исследователей из Университета Гирин (Чанчунь, Китай) [216]. Те же ученые сообщили об использовании железо-молибденовых кластеров, закрепленных на поливинилпиридине, для фиксации азота и восстановлении ацетилена [217].

6.11. Присоединение Михаэля

Присоединение Михаэля заключается в нуклеофильном 1,2- или 1,4-присоединении через активированную систему двойных связей [218]. Закрепленный ацетилацетонат никеля(II), синтезированный по реакции (36), катализирует присоединение Михаэля β-дикетонов к β-нитростиролу [реакция (37)]:

Ⓟ—C_6H_4—CH_2Cl + $[Ni(acac)_2]$ ⟶

$\xrightarrow{\text{Ⓟ = полистирол}}$ [Ⓟ—C_6H_4—CH_2—(acac-кольцо, O, O)Ni(acac)] (36)

$$RCOCH_2COR' + ArCH{=}CHNO_2 \xrightarrow{Ni(II)} RCOCH(COR')CH(Ar)CH_2NO_2 \quad (37)$$

Активность закрепленного катализатора сравнима с активностью гомогенного аналога, $[Ni(acac)_2]$, при условии одинакового содержания никеля(II) [219]. Однако при использовании в качестве β-дикетона этилацетоацетата (R′=OEt) закрепленный на полимере катализатор был лучше. Этот факт становится понятным при рассмотрении схемы 1. Если использовать закрепленный катализатор, то образование смешанно-лигандного комплекса (29) приводит к активации только этилацетоацетата.

Схема 1

В присутствии [Ni(acac)$_2$] активируется и ацетилацетон, что приводит к загрязнению продукта реакции присоединения. Правда, этого можно избежать, если использовать [Ni(этилацетоацетат)$_2$].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rylander P. N.*, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, Academic Press, New York, 1967.
2. *Jardine F. H., Osborn J. A., Wilkinson G., Young J. F.*, Chem. Ind. (London), 1965, p. 560.
3. *Джеймс Б.* Гомогенное гидрирование. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.
4. *James B. R.*, in: Comprehensive Organometallic Chemistry (Ed. by G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), 1982, vol. 8, Chapter 51.
5. *Collman J. P., Hegedus L. S.*, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, 1980, Chapter 6.
6. *Webb G.*, Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., 1978, vol. 2, p. 145.
7. *Holy N. L.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979, vol. 3, p. 691.
8. *Holy N. L.*, J. Org. Chem., 1979, vol. 44, p. 239.
9. *Frankel E. N., Friedrich J. P., Bessler T. R., Kwolek W. F., Holy N. L.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1980, vol. 57, p. 349.

9a. *Holy N. L., Logan W. A., Stein K. D.*, пат. США 4313018 (1982); Chem. Abs., 1982, vol. 96, 141870.

10. *Holy N. L.*, J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 4686.
11. *Holy N. L., Shelton S. R.*, Tetrahedron, 1981, vol. 37, p. 25.
12. *Holy N. L.*, ChemTech, 1980, vol. 10, p. 366.
13. *Holy N. L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, p. 1074.
14. *Terasawa M., Kaneda K., Imanaka T., Teranishi S.*, J. Catal., 1978, vol. 5, p. 406.

15. British Petroleum Co. Ltd., англ. пат. 1295675 (1972).
16. *Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 3062.
17. *Michalska Z. M., Webster D. E.*, Platinum Metals Review, 1974, vol. 18, p. 65.
18. *Grubbs R. H., Gibbons C., Kroll L. C., Bonds W. D., Brubaker C. H.*, J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 2373.
19. *Brubaker C. H., Bonds W. D., Chandrasekaran S.*, 166th Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, 1973, Ind. Eng. Chem. Div., paper 31.
19a. *Grubbs R. H., Lau C. P., Cukier R., Brubaker C.*, J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 4517.
19б. *Chandrasekaran E. S.*, Diss. Abs., 1976, vol. B36, p. 6143.
20. *Verdet L., Stille J. K.*, Organometallics, 1982, vol. 1, p. 380.
21. *Nicolaides C. P., Coville N. J.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 222, p. 285.
22. *Pittman C. U., Wilemon G.*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1980, vol. 333, p. 67.
23. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci. Chem., 1973, vol. A7, p. 1047.
24. *Sweet E. M.*, Diss. Abs., 1978, vol. B38, p. 4821.
25. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc. Division of Polymer Chem., 1972, vol. 13, p. 828.
26. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, 166th Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, 1973, Ind. Eng. Chem. Div., paper 30.
27. *Grubbs R. H., Kroll L. C.*, 162nd Amer. Chem. Soc. Meeting, Washington, 1971, Polymer Section, paper 68.
28. *Moreto J. M., Albaiges J., Camps F.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by B. Delmon, G. Jannes), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 339.
29. *Grubbs R. H., Sweet E. M., Phisabut S.*, in: Catalysis in Organic Syntheses (Ed. by P. N. Rylander, H. Greenfield), Academic Press, N.Y., 1976, p. 153.
30. *Sabadie J., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, p. 1133.
31. *Dupin H., Schifter I., Perrard A., Germain J. E., Guyot A., Jacobelli H.*, Bull. Soc. Chim. France, 1977, p. 619.
32. *Lazcano R. L., Pedrosa M. P., Sabadie J., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, p. 1129.
33. *Uematsu T., Saito F., Muira M., Hashimoto H.*, Chem. Lett., 1977, p. 113.
34. *Brzezinska Z. C., Cullen W. R., Strukul G.*, Can. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 750.
35. *Matsuda T., Stille J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 268.
36. *Wilson M. E., Whitesides G. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 306.
37. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci., 1973, vol. A7, p. 1047.
38. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1742.
38a. *Zhao C., Zhou Y., Wang L., Chin S.*, Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexuebau, 1982, vol. 18, p. 121; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 164906.
39. *Innorta G., Modelli A., Scagnolari F., Foffani A.*, J. Organometal. Chem., 1980, vol. 185, p. 403.
40. *Naaktgeboren A. J., Nolte R. J. M., Drenth W.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 343.
41. *Capka M., Svoboda P., Cerny M., Hetflejs J.*, Tetrahedron Lett., 1971, p. 4787.
42. *Tajima Y., Kunioka E.*, J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 1689.
43. *Bercaw J. E., Marvich R. H., Bell L. G., Brintzinger H. H.*, J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1219.
44. *Kochloefl K., Liebelt W., Knoezinger H.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 510.
45. *Brown J. M., Molinari H.*, Tetrahedron Lett., 1979, p. 2933.

46. *Jacobson S., Clements W., Hiramoto H., Pittman C. U.*, J. Mol. Catal., 1975, vol. 1, p. 73.
47. *Andersson C., Larsson R.*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 1981, vol. 58, p. 675.
47a. *Trost B. M.*, Chem. in Brit., 1984, vol. 20, p. 315.
48. *Howell I. V., Hancock R. D., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by B. Delmon, B. Jannes), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 349.
49. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., 1976, vol. 107, p. 393.
50. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Catal., 1976, vol. 43, p. 331.
51. *Lau C.-P.*, Diss. Abs., 1978, vol. B38, p. 4804.
52. *Chandrasekaran E. S., Grubbs R. H., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., 1976, vol. 120, p. 49.
53. *Brubaker C. H.*, in: Catalysis in Organic Synthesis (Ed. by G. V. Smith), Academic Press, New York, 1977, p. 25.
54. *Bonds W. D., Brubaker C. H., Chandrasekaran E. S., Gibbons C., Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 2128.
55. *Jackson R., Ruddlesden J., Thompson D. J., Whelan R.*, J. Organometal. Chem., 1977, vol. 125, p. 57.
56. *Pittman C. U., Kim B. T., Douglas W. M.*, J. Org. Chem., 1975, vol. 40, p. 590.
57. *Awl R. A., Frankel E. N., Friedrich J. P., Pryde E. H.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1978, vol. 55, p. 577.
58. *Gray H. B., Frazier C. C.*, пат. США 4228035 (1980).
59. *Yermakov Yu. I., Startsev A. N., Burmistrov V. A., Kuznetsov B. N.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1980, vol. 14, p. 155.
60. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Startsev A. N., Zhdan P. A., Shepelin A. P., Zaikovskii V. I., Plyasova L. M., Burmistrov V. A.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 205.
61. *Imanaka T., Katoh Y., Okamoto Y., Teranishi S.*, Chem. Lett., 1981, p. 1173.
61a. *Oguni N., Shimazu S., Iwamoto Y., Nakamura A.*, Polymer J. (Tokyo), 1981, vol. 13, p. 849.
62. *Hardwick S. J.*, Diss. Abs., 1981, vol. B42, p. 624.
62a. *Effa J.-B. N'G., Djebailli B., Lieto J., Aune J.-P.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, p. 408.
62б. *Bhaduri S., Khwaga H., Khanwalkar V.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982, p. 445.
63. *Duran I., Monfort J., Rodriguez E., Sanchez-Delgado R. A.*, Simp. Iberoam. Catal., 1980, p. 149; Chem. Abs., 1981, vol. 94, 208282.
64. *Sanchez-Delgado R. A., Duran I., Monfort J., Rodriguez E.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 193.
65. *Otero-Schipper Z., Liels J., Rafalko J. J., Gates B. C.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1980, vol. 4, p. 535.
65a. *Doi Y., Yano K.*, Inorg. Chim. Acta, 1983, vol. 76, p. L71.
66. *Brown S. C., Evans J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, p. 1063.
67. *Brown S. C., Evans J.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 143.
68. *Effa J.-B. N'G., Lieto J., Aune J.-P.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 15, p. 367.
68a. *McQuade K. J., Pierantozzi R., Freeman M. B., Cates B. C.*, Preprints Amer. Chem. Soc. Div. Petr. Chem., 1980, vol. 25, p. 75.
68б. *Besson B., Choplin A., D'Ornelas L., Basset J. M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, p. 843.
69. *Pertici P., Vitulli G., Carlini C., Ciardelli F.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 353.
70. *Braca G., Carlini C., Ciardelli F., Sbrana G.*, 6th Int. Conf. Catal., London, 1976, p. 528.
71. *Sbrana G., Braca G., Valentini G., Pazienza G., Altomare A.*, J. Mol. Catal.,

1977, vol. 3, p. 111.
72. *Valentini G., Sbrana G., Braca G.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 383.
73. *Coville N. J., Nicolaides C. P.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 219, p. 371.
74. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 363.
75. *Strohmeier W., Grasser B., Marcec R., Holke K.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 257.
76. *Hirai H., Furuta T.*, J. Poly. Sci., Poly. Chem. Lett., 1971, vol. 9, p. 459.
77. *Rybak W. K., Ziolkowski J. J.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 365.
78. *McCabe M. V., Orchin M.*, Fuel, 1976, vol. 55, p. 266.
79. *Кузнецов В. Л., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1978,т. 19, № 2, с. 346.
80. *Носкова Н. Ф., Марусич Н. И.* — Труды Института органич. катализа н электрохимии АН КазССР, 1973, т. 4, с. 48.
81. *Jardine F. H.*, Prog. Inorg. Chem., 1981, vol. 28, p. 63.
82. *Bergbreiter D. E., Bursten M. S.*, in: Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science (Ed. by C. E. Carraher, J. E. Sheats, C. U. Pittman), Marcel Dekker, New York, 1982, p. 369.
83. *Bergbreiter D. E., Bursten M. S., Cook K., Parsons G. L.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1982, vol. 192, p. 31.
84. *Bayer E., Schurig V.*, Angew. Chem. Int. Ed., 1975, vol. 14, p. 493.
85. *Bernard G., Chauvin Y., Commereuc D.*, Bull. Soc. Chim. France, 1976, path 7—8, p. 1163, 1168.
86. *Kim T. H.*, Diss. Abs., 1976, vol. B37, p. 356.
87. *Kiji J., Kadoi S., Furukawa J.*, Angew. Makromol. Chem., 1975, Bd. 46, s. 163.
88. *Allum K. G., Hancock R. D., Pitkethly R. C.*, пат. Соед. Королев. 1295675 (1972).
88a. *Okano T., Tsukiyama K., Konishi H., Kiji J.*, Chem. Lett., 1982, p. 603.
89. *Halpern J.*, Colloqu. Inst. CNRS, 1977, vol. 281, p. 27; Chem. Abs., 1979, vol. 91, 174549.
90. *Czakova M., Capka M.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 313.
91. *Conan J., Bartholin M., Guyot A.*, J. Mol. Catal., 1976, vol. 1, p. 375.
92. *Bartholin M., Conan J., Guyot A.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 2, p. 307.
92a. *Hahn K., Zerpner D.*, пат. ФРГ 3042410 (1982); Chem. Abs., 1982, vol. 97, 116128.
93. *Bartholin M., Graillat C., Guyot A., Coudurier G., Bandiera J., Naccache C.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 3, p. 17.
94. *Strukul G., D'Olimpio P., Bonivento M., Pina F., Graziani M.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 2, p. 179.
95. *Strukul G., Bonivento M., Graziani M., Cernia E., Palladino N.*, Inorg. Chim. Acta, 1975, vol. 12, p. 15.
96. *Reed J., Eisenberger P., Teo B.-K., Kincaid B. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5217.
97. *Reed J., Eisenberger P., Teo B.-K., Kincaid B. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 2375.
98. *Manassen J., Dror Y.*, J. Mol. Catal., 1978, vol. 3, p. 227.
99. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Catal., 1976, vol. 43, p. 322.
100. *De Croon M. H. J. M., Coenen J. W. E.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 301.
101. *Lamalle S., Mortreux A., Evrard M., Petit F., Grimblot J., Bonnelle J. P.*, J. Mol. Catal., 1979, vol. 6, p. 11.
102. *Neuberg M. K.*, Diss. Abs., 1979, vol. B39, p. 5929.
103. *Meek D. W., Tiethof J. A., DuBois D. L.*, 7th Int. Conf. Organometal. Chem. Venice, 1975, p. 128.

104. *Sosinsky B. A., Kalb W. C., Grey R. A., Uski V. A., Hawthorne M. F.*, J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 6768.
105. *Chandrasekaran E. S., Thompson D. A., Rudolph R. W.*, Inorg. Chem., 1978, vol. 17, p. 760.
106. *Birch A. J., Walker K. A. M.*, Tetrahedron Lett., 1967, p. 1935.
107. *Singer H., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 2516.
108. *Guyot A., Graillat C., Bartholin M.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 3, p. 39.
109. *Grubbs R. H., Sweet E. M.*, J. Mol. Catal., 1978, vol. 3, p. 259.
110. *Bartholin M., Graillat C., Guyot A.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 10, p. 361.
111. *Bernard G., Chauvin Y., Commereuc D.*, Colloq. Int. CNRS, 1977, vol. 281, p. 165; Chem. Abs., 1979, vol. 91, 210624.
111a. *Figueroa J. M. G., Winterbottom J. M.*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 1982, vol. 32, p. 857.
111б. *Strathdee G., Given R.*, Can. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 3000.
112. *Graziani M., Strukul G., Bonivento M., Pinna F., Cernia E., Palladino N.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by B. Delmon, G. Jannes), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 331.
113. *Pinna F., Bonivento M., Strukul G., Graziani M., Cernia E., Palladino N.*, 7th Int. Conf. Organometal. Chem., Venice, 1975, p. 195.
114. *Pinna F., Bonivento M., Strukul G., Graziani M., Cernia E., Palladino N.*, J. Mol. Catal., 1976, vol. 1, p. 309.
115. *Pinna F., Candilera C., Strukul G., Bonivento M., Graziani M.*, J. Organometal. Chem., 1978, vol. 159, p. 91.
116. *Imanaka T., Kaneda K., Teranishi S., Terasawa M.*, 6th Int. Congr. Catal., London, 1976, p. 509.
117. *Shinoda S., Kojima T., Saito Y.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1981, vol. 7b, p. 1504, Chem. Abs.; 1981, vol. 95, 219566.
118. *Pinnavaia T. J.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 3819.
119. *Pinnavaia T. J., Raythatha R., Lee J. G. S., Halloran L. J., Hoffman J. F.*, J. Am. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 6891.
120. *Quayle W. H., Pinnavaia T. J.*, Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 2840.
121. *Pinnavaia T. J.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1982, vol. 192, p. 241.
121a. *Raythatha R., Pinnavaia T. J.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 218, p. 115.
122. *Cullen W. R., Patmore D. J., Chapman A. J., Jenkins A. D.*, J. Organometal. Chem., 1975, vol. 102, p. C12.
123. *Cullen W. R., James B. R., Jenkins A. D., Strukul G., Sugi Y.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1977, vol. 13, p. 577.
124. *Drago R. S., Nyberg E. D., El A'mma A. G.*, ONR-TR-5 Report, 1981; Chem. Abs., 1981, vol. 95, 192884.
125. *Drago R. S., Nyberg E. D., El A'mma A. G.*, Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 2461.
126. *Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M.*, 13th Congr. Naz. Chim. Inorg., 1980, p. 37; Chem. Abs., 1981, vol. 95, 24175.
127. *Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 204, p. 249.
127a. *Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 215, p. 111.
127б. *Lausarot P. M., Vaglio G. A., Valle M.*, J. Organometal. Chem., 1982, vol. 240, p. 441.
127в. *Bhaduri S., Khwaja H.*, J. Chem. Soc. Dalton, 1983, p. 419.
128. *Smith A. K., Abboud W., Basset J. M., Reimann W., Rempel G. L., Bilham J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F., Dunogues J., Ardon N., Duffaut N.*, Fundam. Res. Homog. Catal. (Ed. M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979, vol. 3, p. 621.
129. *Kitamura T., Joh T., Hagihara N.*, Chem. Lett., 1975, p. 203.

130. *Knoezinger H., Rumpf E.*, Inorg. Chim. Acta, 1978, vol. 30, p. 51.
131. *Tung H. S.*, Diss. Abs., 1981, vol. B42, p. 627.
132. *Tung H. S., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 216, p. 129.
133. *Chang B. H., Grubbs R. H., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., 1979, vol. 172, p. 81.
134. *Sekiya A., Stille J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 5096.
135. *Ward M. D., Schwartz J.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 397.
136. *Ward M. D., Schwartz J.*, J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 5253.
136a. *Rajca I.*, польск. пат. 144594 (1982); Chem. Abs., 1983, vol. 98, 16393.
137. *Nakamura Y., Hirai H.*, Noguchi Kenkyusho Jiho, 1977, vol. 20, p. 2; Chem. Abs., 1977, vol. 87, 207139.
138. *Nakamura Y., Hirai H.*, Chem. Lett., 1975, p. 823.
138a. *Shinoda S., Kojima T., Saito Y.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 18, p. 99.
138б. *Shinoda S., Tokushige Y., Kojima T., Saito Y.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 17, p. 81.
139. *Расадкина Е. Н., Рождественская И. Д., Калечиц И. В.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 4, с. 916.
139a. *Sariego R., Oro L. A.*, Bol. Soc. Chim. Quim., 1982, vol. 27, p. 62; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 45017.
140. *Kalck P., Poilblanc R., Gaset A., Rovera A., Martin R. P.*, Tetrahedron Lett., 1980, vol. 21, p. 459.
141. *Ward M. D., Schwartz J.*, Organometallics, 1982, vol. 1, p. 1030.
142. *Caplar V., Comisso G., Sunjic V.*, Synthesis, 1981, p. 85.
143. *Dumont W., Poulon J. C., Dang T. P., Kagan H. B.*, J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 8295.
144. *Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 5400.
145. *Takaishi N., Imai H., Bertelo C. A., Stille J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 264.
146. *Ohkubo K., Fujimori K., Yoshinaga K.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1979, vol. 15, p. 231.
147. *Ohkubo K., Haga M., Yoshinaga K., Motozato Y.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1980, vol. 16, p. 155.
148. *Ohkubo K., Haga M., Yoshinaga K., Motozato Y.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1981, vol. 17, p. 215.
149. *Kolb I., Cerny M., Hetflejs J.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1977, vol. 7, p. 199.
150. *Kagan H. B., Yamagishi T., Motte J. C., Setton R.*, Isr. J. Chem., 1979, vol. 17, p. 274.
151. *Baker G. L.*, Diss. Abs., 1981, vol. B41, p. 4115.
152. *Pracejus H., Bursian M.*, пат. ГДР 92031 (1972); Chem. Abs., 1973, vol. 78, 72591.
153. *Achiwa K.*, Heterocycles, 1978, vol. 9, p. 1539.
154. *Achiwa K.*, Chem. Lett., 1978, p. 905.
155. *Krause H. W.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1979, vol. 10, p. 243.
156. *Krause H., Mix H.*, пат. ГДР 133199 (1978); Chem. Abs., 1979, vol. 91, 63336.
157. *Mazzei M., Riocci M., Marconi W.*, пат. ФРГ 2845216 (1979); Chem. Abs., 1979, vol. 91, 56329.
158. *Jacobson S. E., Pittman C. U.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, p. 187.
158a. *Bartholin M., Graillat C., Guyot A.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 10, p. 377.
159. *Pittman C. U., Jacobson S. E., Hiramoto H.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 4774.
160. *Pittman C. U., Jacobson S. E., Smith L. R., Clements W., Hiramoto H.*, Catalysis in Organic Synthesis (Ed. by P. N. Rylander, H. Greenfield), Academic Press, New York, 1976, p. 161.
161. *Pittman C. U., Hirao A., Ng J. J. Y. Q., Hares R., Lin C. C.*, Preprints Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 22, p. 1196.

162. *Azran J., Buchman O., Blum J.*, Tetrahedron Lett., 1981, vol. 22, p. 1925.
163. *Rafalko J. J., Lieto J., Gates B. C., Schrader G. L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, p. 540.
164. *Lieto J., Rafalko J. J., Gates B. C.*, J. Catal., 1980, vol. 62, p. 149.
165. *Castrillo T., Knoezinger H., Lieto J., Wolf M.*, Inorg. Chim. Acta, 1980, vol. 44, p. 4239.
166. *Castrillo T., Knoezinger H., Wolf M., Tesche B.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 151.
167. *Loubinoux B., Chanot J. J., Caubere P.*, J. Organometal. Chem., 1975, vol. 88, p. C4.
168. *Holy N. L., Shalvoy R.*, J. Org. Chem., 1980, vol. 45, p. 1418.
169. *Ralston D. H.*, Diss. Abs., 1981, vol. B41, p. 4128.
170. *Ichikawa M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 26.
171. *Петрова Т. А., Носкова Н. Ф.* — Изв. АН КазССР, 1980, с. 27.
172. *Носкова Н. Ф., Сокольский Д. В.* — Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 10, с. 2668.
173. *Носкова Н. Ф., Марусич Н. И., Гречко М. П., Сокольский Д. В.* — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1436.
174. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800380 (1969); Chem. Abs., 1969, vol. 71, 33823.
175. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. США 3578609 (1971).
176. *Mochida I., Jitsumatsu T., Kato A., Seiyama T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, vol. 44, p. 2595.
177. *Sabadie J., Descotes G., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 1855.
178. *Sabadie J., Descotes G.*, Bull. Soc. Chim. France, 1977, p. 515.
179. *Sabadie J., Schifter I., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, 1977, p. 616.
180. *Шарф В. З., Копылова В. Д., Карапетян Л. П., Фрумкина Е. Л., Фрейдлин Л. Х., Салдадзе К. М., Крутий В. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 11, с. 2746.
181. Mobil, бельг. пат. 721686 (1969).
182. *Paez-Pedrosa M., Schifter I., Germain J. E.*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, p. 1977.
182a. *Клюев М. В.* — Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 6, с. 751.
183. *Linarte-Lazcano R., Perez-Villagomez H. D., Ruiz-Vizcaya M. E.*, Rev. Port. Quim., 1977, vol. 19, p. 273; Chem. Abs., 1980, vol. 93, 25600.
184. *Allandrieu G., Descotes G., Praly J. P., Sabadie J.*, Bull. Soc. Chim. France, 1977, p. 519.
185. *Bailar J. C., Itatani H.*, J. Am. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 1592.
186. *Itatani H., Bailar J. C.*, J. Am. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 1600.
187. *Bailar J. C.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, vol. 47, p. 475.
188. *Bailar J. C.*, Platinum Met. Rev., 1971, vol. 15, p. 2.
189. *Bruner H. S., Bailar J. C.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1972, vol. 49, p. 533.
190. *Bruner H. S., Bailar J. C.*, Inorg. Chem., 1973, vol. 12, p. 1465.
191. *Baker D. J., Bailar J. C.*, in: 6th Conference on Catalysis in Organic Synthesis (Ed. by G. V. Smith), 1977, p. 1.
191a. *Pan C., Feng P., Liang B.*, Cuihua Xuebao, 1981, vol. 2, p. 152; Chem. Abs., 1982, vol. 96, 6106.
192. *Andersson C., Larsson R.*, Chem. Scr., 1980, vol. 15, p. 45.
193. *Andersson C., Larsson R.*, J. Am. Oil Chem. Soc., 1981, vol. 58, p. 675.
194. *Kaneda K., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S.*, Chem. Lett., 1975, p. 1005.
195. *Kaneda K., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui), Plenum Press,

New York, 1979, vol. 3, p. 671.
196. *Семиколенов В. А., Михайлова Д. Х., Собчак Я. В., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 526.
197. *Semikolenov V. A., Mikhailova D., Sobczak J. W.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1979, vol. 10, p. 105.
198. *Semikolenov V. A., Likholobov V. A., Valentini G., Braca G., Ciardelli F.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1980, vol. 15, p. 383.
198a. *Feng Z., Liu H.*, Gaofenzi Tongxun, 1982, p. 261; Chem. Abs., 1983, vol. 98, 71427.
198б. *Chen Y., Liu J., Lin Y., Xiao C., Mai C.*, Wuhan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 1982, p. 29; Chem. Abs., 1983, vol. 98, 82741.
198в. *Chen Y., Liu J., Lin Y., Ni J., Xiao C., Wan Y.*, Wuhan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 1982, p. 41; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 61687.
198г. *Lin Y., Liu J., Ni J., Chen Y., Xiao C., Wang Y.*, Cuihua Xuebao, 1982, vol. 3, p. 220; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 215076.
199. *Pierantozzi R., McQuade K. J., Gates B. C.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1981, vol. 7B, p. 941.
200. *Bender R., Braunstein P., Fisher J., Ricard L., Mitschler A.*, Nouv. J. Chim., 1981, vol. 5, p. 81.
201. *Chen B.-S., Feng Z.-M., Chen R.-Y.*, Ts'ui Hua Hsueh Pao, 1980, vol. 1, p. 213; Chem. Abs., 1981, vol. 94, 120773.
201a. *Liu H.*, Cuihua Xuebao, 1982, vol. 3, p. 315; Chem. Abs., 1983, vol. 98, 125157.
202. *Card R. J., Neckers D. C.*, Inorg. Chem., 1978, vol. 17, p. 2345.
203. *Card R. J., Leisner C. E., Neckers D. C.*, J. Org. Chem., 1979, vol. 44, p. 1095.
204. *Шарф В. З., Гуровец А. С., Финн Л. П., Слинякова И. Б., Крутий В. Н., Фрейдлин Л. Х.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 1, с. 104.
205. *Шарф В. З., Гуровец А. С., Крутий В. Н., Слинякова И. Б., Финн Л. П., Щербакова С. Л.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 11, с. 2533.
206. *Li Y.-J., Jiang Y. Y.*, Ts'ui Hua Hsueh Pao, 1981, vol. 2, p. 42; Chem. Abs., 1981, vol. 95, 96618.
207. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1294.
208. *MacDonald R. P., Winterbottom J. M.*, J. Catal., 1979, vol. 57, p. 195.
209. *Расадкина Е. Н., Кухарева Т. С., Рождественская И. Д., Калечиц И. В.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 6, с. 1465.
210. *Bergbreiter D. E., Killough J. M., Parsons G. L.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979, vol. 3, p. 651.
211. *Bowman R. G., Nakamura R., Fagan P. J., Burwell R. L., Marks T. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, p. 257.
212. *Mochida I., Fujitsu H., Takeshita K., Tsuji K.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1981, vol. B7, p. 1516.
213. *Mochida I., Suetsugu K., Fujitsu H., Takeshita K.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, p. 166.
214. *Tsuhi K., Imaizumi M., Oyoshi A., Mochida I., Fujitsu H., Takeshita K.*, Inorg. Chem., 1982, vol. 21, p. 721.
215. *Mochida I., Suetsugu K., Fujitsu H., Takeshita K.*, J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, p. 1524.
216. *Sun C., Liu X.*, Cuihua Xuebao, 1982, vol. 3, p. 154; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 61679.
217. *Sun C., Li S., Huang Q., Niu S.*, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1982, vol. 3, p. 398; Chem. Abs., 1982, vol. 97, 169696.
218. *Brettle R.*, in: Comprehensive Organic Chemistry (Ed. by D. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, vol. 1, p. 1043.
219. *Frei C. P., Chan T. H.*, Synthesis, 1982, p. 467.

Глава 7

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ

Гидросилилирование — реакция присоединения частиц R_3Si и H (R — алкил, алкоксил или галоид) к ненасыщенным соединениям, таким, как олефины, ацетилены или кетоны [1—4]:

$$R_3SiH + {>}C{=}C{<} \longrightarrow H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}SiR_3 \qquad (1)$$

$$R_3SiH + {>}C{=}O \longrightarrow {-}\overset{|}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}OSiR_3 \qquad (2)$$

Формально и по механизму реакция подобна гидрированию. При гомогенном катализе гидросилилирования в основном используются платинохлористоводородная кислота, которая восстанавливается до платины(II), комплексы родия(I), например комплекс Уилкинсона $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, и карбонилы переходных металлов. В ходе реакции, вероятно, происходит окислительное присоединение $H{-}SiR_3$ с образованием промежуточных соединений платины(IV) [5] или родия(III) [6], которые затем переносят H и группы SiR_3 к первоначально ненасыщенной связи:

$$(C{=}C){\rightarrow}M + R_3SiH \longrightarrow (C{=}C){\rightarrow}M(H)(SiR_3) \rightleftharpoons H{-}C{-}C{-}M(SiR_3) \xrightarrow{+\,{>}C{=}C{<}} (C{=}C){\rightarrow}M + R_3Si{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H \qquad (3)$$

$(M = Pt^{II}$ или $Rh^{I})$

Подобный механизм почти наверняка реализуется и при использовании комплексов, закрепленных на полимерах. Доказательство этого было предложено на примере некоторых производных платины(II), полученных обработкой платинохлористоводородной кислотой сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего диметиламиногруппы [7].

Металлокомплексные катализаторы гидросилилирования закрепляли на многих носителях (табл. 1). В основном это фосфинированные носители, особенно полистирол и оксид кремния; использовали и другие, например аниониты, содержащие четвертичные аминогруппы, и полимеры с функциональными амино- или нитрильными группами. В большинстве случаев донорные группы вводили в уже готовый носитель, однако некоторые исследователи полимеризовали кремнийорганические мономеры [14]:

$$(EtO)_3SiHC{=}CH_2 + Me_3COOCMe_3 + Ph_2PH \longrightarrow Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3 \quad (4)$$

↓ кипячение в уксусной кислоте с $Si(OEt)_4$ и следами концентрированной HCl

Нелинейный полимер, содержащий 11 % фосфора

В принципе возможны три направления действия закрепленного катализатора:

1. Реакция протекает на металлоцентре, который в ходе реакции остается связанным с поверхностью носителя.

2. Каталитически активные производные или их предшественники могут обратимо переходить в раствор, и катализатор работает как гомогенный.

3. Третья возможность по существу аналогична второй, за исключением того, что металлокомплексы переходят в раствор необратимо. Однако тот факт, что большинство катализаторов может быть использовано несколько раз и после первого цикла их активность даже несколько возрастает, свидетельствует о том, что третий вариант не реализуется. Вместе с тем он возможен, хотя и маловероятен в случае закрепленных катализаторов присоединения трихлорсилана к бутадиену на основе палладия(II). Эти системы более активны, чем их гомогенные аналоги (полагая, что реакция протекает на поверхности), но палладий выщелачивается с носителя и остается в жидкой фазе в виде частиц свободного металла, поэтому катализатор не может использоваться вторично [9].

Различить механизмы 1 и 2 нелегко, и действительно реакция может протекать по обоим маршрутам. В пользу механизма 1 свидетельствует то, что в некоторых случаях общий выход при повторном использовании закрепленных катализаторов больше, чем для соответствующего гомогенного катализатора.

Таблица 1. Гидросилилирование в присутствии закрепленных металлокомплексных катализаторов

Металлокомплекс	*Носитель*	*Субстрат*	*Литература*
H_2PtCl_6	Сшитый полистирол, содержащий группы $-CH_2CN$	Ацетилен и $HSiCl_3$	7, 8
$PdCl_2$ $RhCl_3$ H_2PtCl_6	γ-Al_2O_3, SiO_2, молекулярные сита или стекла, содержащие одну из следующих функциональных групп: $-PPh_2$, $\equiv Si(CH_2)_2PPh_2$, $=Si(Me)(CH_2)_3CN$, $\equiv Si(CH_2)_3NMe_2$, $\equiv Si(CH_2)_3CN$ или $\equiv Si(CH_2)_3C_5H_4N$	Бутадиен, гептен-1, гексен-1, децен-1, винилэтиловый эфир или стирол и $HSiCl_3$, $HSiEt_3$ или $HSi(OEt)_3$	9
H_2PtCl_6	Анионообменная смола	Гептен-1 и $HSiMe_2Ph$	10, 11
H_2PtCl_6	Сополимер октаметилциклотетрасилоксана с $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$	Гексен-1 и $HSiMeCl_2$	12
H_2PtCl_6	SiO_2, обработанный $MeCl_2Si(CH_2)_3PPh_3^+Br^-$	В реферате не приведены	13
Na_2PdCl_4	Приготовленный по реакции (4) фосфинированный силикагель	Аллилхлорид или бутадиен и $HSiCl_3$	14
$[Pd(PPh_3)_3]$ $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	Сшитый полистирол, содержащий группы $-CH_2PPh_2$ или $-CH_2CN$	Бутадиен и Me_3SiOH	15
$[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ $[Pd(\eta^3$-$C_3H_5)Cl]_2$ $PdCl_2$	Амберлист А-21		
$[Pd(\eta^3$-$C_3H_5)Cl]_2$ $[(PhCN)_2PdCl_2]$ $[(PPh_3)_2PdCl_2]$ $[(PPh_3)_2PdBr_2]$ $[\{o$-$C_6H_4(CH_2CN)_2\}PdCl_2]$	Сшитый полистирол, содержащий группы $-CH_2PPh_2$ или $-CH_2CN$	Бутадиен, изопрен, пиперилен, хлоропрен или 2,3-диметилбутадиен-1,3 и $HSiCl_3$, $HSiMeCl_2$, $HSiEtCl_2$ или $HSi(OEt)_3$	16

$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	Поли-*n*-дифенилфосфиностирол	$CH_2{=}C(Me)COOMe$, $CH_2{=}C{=}CHMe$, $CH_2{=}CHCMe_3$, $CH_2{=}CHOEt$ или $CH_2{=}CH(CH_2)_4Me$ и $HSi(OEt)_3$	17
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$ $[Rh(PPh_3)_2(CO)Cl]$ $[Rh(PPh_3)_3(CO)H]$ $RhCl_3$ $[Pt(PPh_3)_4]$	SiO_2, фосфинированный $Ph_2P(CH_2)_2Si(OEt)_3$	Гексен-1 и $HSiMe_2Ph$	18
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	Поли-*n*-дифенилфосфиностирол	Гексен-1 и $HSiPr_3$, а также $RCH{=}CH_2$ (где R=Bu, Me_3C, EtO, NC, AcO) и $HSi(OEt)_3$	19
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$ H_2PtCl_4	SiO_2, обработанный $Cl_3Si(CH_2)_3Cl$ и затем функционализированный R_2NH (где R_2 — пиперидин, пирролидин, морфин, цикло-C_5H_{10}, цикло-C_4H_8, Ph_2, Et_2)	Аллилхлорид и $HSiCl_3$, а также аллилхлорацетат, гексен-1, гептен-1 или октен-1 и $HSi(OEt)_3$	20
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	Приготовленный по реакции (4) фосфинированный оксид кремния	Гексен-1 и $HSi(OEt)_3$ или $HSiEt_3$	21
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	Фосфинированный природный силикат (хризотил-асбест)	Гексен-1 и $HSi(OEt)_3$	21а
$[Rh(PPh_3)_3Cl]$	SiO_2, фосфинированный $Ph_2P(CH_2)_2Si(OEt)_3$	R_3SiOH и $HSiR_3$, H_2SiR_2 или H_3SiR, а также $H(OSiMe_2)_nH$ и H_2SiR_2 или $HMe_2Si(OSiMe_2)_nH$	22
$[Rh(CO)_2Cl_2]$	Метилированный диметиламином сшитый полистирол	Гептен-1 или стирол и $HSiCl_3$, а также стирол, бутадиен, гептен-1/3,3-диметилбутен-1 или гептен-1/4,4-диметилпентен-1 и $HSiEt_3$	23
$[Rh(CO)_2Cl]_2$	Поли-*n*-хлорметилстирол	Гексен-2	24
$[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$	Сшитый полистирол, содержащий фосфинированный ацеталь	Ацетофенон и H_2SiPh_2, а также ацетофенон или изобутирофенон и различные моно- и дигидросиланы	25, 26

Металлокомплекс	Носитель	Субстрат	Литература
$[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$	SiO_2, обработанный $Ph_2P(CH_2)_nSi(OEt)_3$ (где $n=1$—6)	Гексен-1 и $HSiMe_2Ph$	27
$[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$	Поли(*n*-R_2P-стирол), сшитый дивинилбензолом (R=Ph, ментил)	В реферате не приведены	28
$[Rh(C_8H_{14})_2Cl]_2$	SiO_2, обработанный $(EtO)_3Si(CH_2)_3PPh$ (ментил)	PhCOR(R=Me, Et) и H_2SiPh_2	28
$RhCl_3$	Сшитый полистирол, содержащий группы —CH_2PPh_2, —CH_2NMe_2 или —CH_2CN. Полиметакрилат, содержащий группы —$O(CH_2)_2CN$, —$OC_6H_4PPh_2$, —$O(CH_2)_3PPh_2$ или —$O(CH_2)_2NMe_2$. Амберлист А-21. Сополимер аллилхлорида и дивинилбензола, содержащий группы —CH_2PPh_2	Гексен-1 или гептен-1 и $HSi(OEt)_3$, $HSiEt_3$ или $HSiCl_3$	30
$RhCl_3$ $RhCl_3$ с последующей обработкой C_2H_4	Фосфинированный сшитый полистирол (содержание сшивающего агента 20%)	Гексен-1, винилэтиловый эфир, акрилонитрил или *транс*-гептен-2 и $HSi(OEt)_3$	31
$RhCl_3 \cdot H_2O$	Фосфинированный сшитый полистирол	Винилацетат и $HSi(OEt)_3$	29
$[(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2)_{5-n}Fe(CO)_n]$ ($n = 3, 4$) $[(Ⓟ\text{—}PhP(CH_2)_2PPh_2)_x\{Fe(CO)_n\}_y]$ ($x = 1, 2$; $n = 3, 4$; $y = 1, 2$)	Ⓟ— =фосфинированный сополнмер стирола и дивинилбензола (содержание сшнвающего агента 1%)	Пентен-1 и $HSiEt_3$	30

[9], а также бóльшая активность ряда закрепленных катализаторов по сравнению с их гомогенными аналогами. Так, активности $[Pt(PPh_3)_4]$, $[Rh(PPh_3)_2(CO)Cl]$ и $[Rh(PPh_3)_3(CO)H]$ на фосфинированном оксиде кремния во всех случаях больше, чем у их гомогенных аналогов, в реакции гидросилилирования гексена-1 диметилфенилсиланом [18]. Например, $[Pt(PPh_3)_4]$ в 22 раза активнее, когда его закрепляли, как описано равновесием (5), смещенным вправо из-за жесткости носителя [18]:

$$[(\text{Ⓟ}-PPh_2)_nPt(PPh_3)_{4-n}] \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [(\text{Ⓟ}-PPh_2)_{n-1}Pt(PPh_3)_{4-n}] + \text{Ⓟ}-PPh_2 \qquad (5)$$

Когда родий(I) закрепляли на фосфинированном оксиде кремния с использованием группы $(EtO)_3Si(CH_2)_nPPh_2$, катализатор, полученный при $n=1$, оказался в 10 раз активнее, чем аналоги, полученные при $n=2$—6 [27]. Это объяснялось образованием на поверхности носителя различных частиц родия [реакция (6)], что является веским аргументом в пользу катализа закрепленными комплексами, т. е. механизма 1. Возможно, что

$$[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2 + \{Si\}-(CH_2)_nPPh_2 \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{n=1} [(\{Si\}-CH_2PPh_2)Rh(C_2H_4)_2Cl]$$
$$\xrightarrow{n=2-4} \textit{транс-}[(\{Si\}-(CH_2)_nPPh_2)Rh(C_2H_4)(\mu\text{-}Cl)]_2 \qquad (6)$$
$$\xrightarrow{n=5,\,6} [Rh\{\{Si\}-(CH_2)_nPPh_2\}(\mu\text{-}Cl)]_2$$

очень высокая активность материала при $n=1$ обусловлена близостью закрепленного родия к ионам на поверхности оксида [27]. Кинетическое изучение комплексов родия(I), полученных при взаимодействии комплекса Уилкинсона с фосфинированным оксидом кремния [реакция (4)], показало, что закрепление металла не оказывает существенного влияния на кинетические параметры и механизм гидросилилирования гексена-1 триэтилсиланом [21].

Кроме того, механизм 1 подтверждается большей селективностью закрепленных катализаторов по сравнению с гомогенными [9]. Например, при гидросилировании изобутирофенона в присутствии закрепленного катализатора оптический выход был больше, чем при использовании гомогенного аналога (см. ниже) [26]. Аргументом в пользу механизма 2 служит наблюдаемый некоторыми авторами переход части металлокомплекса с носителя в раствор в ходе реакции [23]. Тот факт, что выщелачивается только часть металла, говорит об обратимости связывания металлокомплекса с полимером.

Изучение влияния величины поверхности носителя на каталитические свойства закрепленных комплексов показало, что активность повышается с ее увеличением, тогда как

селективность фактически не зависит от нее [23]. Этот результат согласуется с механизмами 1 и 2. В случае механизма 1 реакция протекает в порах катализатора, имеющих довольно большие размеры и не создающих стерических затруднений для реагентов, так что активность катализатора зависит от легкости, с которой продукты реакции извлекаются из полимерного носителя; ясно, что она будет возрастать с увеличением площади поверхности.

Активность родиевых катализаторов в гидросилилировании силанами снижается в ряду $HSi(OEt)_3 > HSiEt_3 > HSiCl_3$; для платиновых катализаторов ряд активности другой: $HSiCl_3 < HSi \cdot (OEt)_3 > HSiEt_3$ [9]. Эти ряды аналогичны найденным ранее для соответствующих гомогенных катализаторов.

Очень важным примером специфичности к субстрату является асимметрическое гидросилилирование кетонов в присутствии катализатора на основе полистирола, содержащего оптически активный дифосфин (1). Так, оптические выходы, получен-

1

ные при обработке ацетофенона дигидросиланами, близки к выходу при использовании соответствующего гомогенного катализатора, тогда как в случае изобутирофенона закрепленный катализатор дает значительно больший оптический выход, чем гомогенный [26]. Это прямо указывает на специфическую роль носителя в катализаторе, которая, возможно, аналогична роли групп, окружающих активный центр во многих металлоферментах. Такая специфичность, сообщаемая катализатору субстратом, наводит на мысль, что закрепленные катализаторы могут стать в будущем очень важным классом высокоспецифичных катализаторов. Хотя механизм специфического влияния носителя неясен, предполагается, что некоторые фенильные группы могут помочь сохранить координационную ненасыщенность активных центров, занимая или блокируя вакантные места вокруг атомов родия.

Хиральные комплексы родия (I), полученные по схеме 1, менее активны, чем их гомогенные аналоги в энантиоселективном гидросилилировании кетонов [29]. Их асимметрическая эффективность частично зависит от особенностей метода приготовления.

$$L^* + [Rh(C_8H_{14})_2Cl]_2 \longrightarrow [RhL^*_3Cl]$$

$\xrightarrow{+\{Si\}-OH}$ $[(\{Si\}-O-Si(CH_2)_3P(Ph)\text{ментил})_3RhCl]$ (Si с двумя дополнительными группами –O–)

$$\{Si\}-OH + L^* \longrightarrow \{Si\}-O-Si(CH_2)_3P(Ph)\text{ментил}$$

$\xrightarrow{+[Rh(C_8H_{14})_2Cl]_2}$ $[(\{Si\}-O-Si(CH_2)_3P(Ph)\text{ментил})_3RhCl]$

$$L^* = (EtO)_3Si(CH_2)_3P\begin{cases}C_6H_5\\ \text{ментил}\end{cases}$$

Схема 1

Еще одним свидетельством в пользу механизма 1 является то, что в ряде случаев при использовании закрепленных катализаторов образуются спирты обратной конфигурации по сравнению со спиртами, получаемыми при использовании гомогенных аналогов. При повторном использовании закрепленных катализаторов продукт имеет ту же конфигурацию, что и при гомогенном варианте. Это обусловлено тем, что в процессе катализа происходит расщепление связи P—Rh, приводящее к гидросилилированию по механизму 2.

Выходы продуктов гидросилилирования, полученные на закрепленных катализаторах, обычно высоки, но они ниже, чем при использовании соответствующих гомогенных катализаторов. Однако были получены некоторые закрепленные катализаторы, не имеющие гомогенных аналогов [30] (в этих случаях можно сказать, что закрепленные катализаторы несравнимо лучше). Для многих катализаторов выход при повторном использовании несколько выше, чем при первом, а в дальнейшем меняется очень мало.

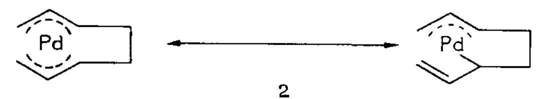
Интересная реакция гидросилилирования, катализируемая закрепленным палладиевым комплексом, протекает между триметилсиланолом и бутадиеном:

$$2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Me_3SiOH \xrightarrow[\text{комплекс Pd(0) или Pd(II)}]{\text{закрепленный}}$$

$$\longrightarrow Me_3SiO{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH{=}CH_2 \qquad (7)$$

При этом гидросилилирование сопровождается димеризацией бутадиена. Хотя катализаторы были эффективны, оказалось, что в ходе реакции металл выщелачивается с носителя и, таким об-

разом, основное преимущество закрепленного катализатора, а именно легкое отделение фильтрованием в конце реакции, было потеряно [15]. Это наблюдение объяснили протеканием реакции через интермедиат (2), в котором димер бутадиена, образуя комплекс с палладием, благоприятствует его выщелачиванию с носителя. Если это объяснение справедливо, то закреп-



ленные на полимерах катализаторы должны быть малополезны во всех случаях, когда реагенты занимают несколько координационных мест в активном центре, как при циклоолигомеризации бутадиена. Однако успешное использование закрепленных никелевых комплексов в качестве катализаторов циклоолигомеризации бутадиена предполагает, что такое пессимистическое предсказание неоправданно [34].

Карбонилы железа(0), закрепленные на полистироле, сшитом 1% дивинилбензола [реакции (8) и (9)], являются активными катализаторами гидросилилирования пентена-1, когда реакция проводится при ультрафиолетовом облучении [реакция (10)], способствующем образованию координационно-ненасыщенных комплексов железа(0) [33].

$$\text{Ⓟ—PPh}_2 + [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \xrightarrow[n = 3,4]{\text{ТГФ}} [(\text{Ⓟ—PPh}_2)_{5-n}\text{Fe(CO)}_n] \quad (8)$$
3

$$\text{Ⓟ—PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2 + [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[x = 1,2;\ n = 3,4;\ y = 1,2]{\text{ТГФ}} [(\text{Ⓟ—PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_x\{\text{Fe(CO)}_n\}_y] \quad (9)$$
4

$$+ \text{HSiEt}_3 \xrightarrow[+\ 3\ \text{или}\ 4]{h\nu} \text{SiEt}_3 + \text{SiEt}_3 + \text{SiEt}_3 + \text{SiEt}_3 + \quad (10)$$

Наряду с катализом реакций гидросилилирования ненасыщенных соединений, закрепленные комплексы родия(I) были использованы в качестве катализаторов реакции кремнийорганических гидридов с органосиланолами [22]:

$$\text{R}_3\text{SiOH} + \text{HSiR}'_3 \xrightarrow{\text{катализатор}} \text{R}_3\text{SiOSiR}'_3 + \text{H}_2 \quad (11)$$

Хотя закрепленные катализаторы проявляют очень высокую активность, они менее активны, чем их гомогенные аналоги, вследствие ограниченной доступности некоторых закрепленных центров молекулам субстратов.

Ряд закрепленных на силикагеле комплексов иридия(I) был изучен в качестве катализаторов силилирования спиртов [35]:

$$R_3SiH + R'OH \longrightarrow R_3Si(OR') + H_2 \quad (12)$$

Как и его гомогенный аналог, закрепленный катализатор $[IrCl(CO)(\{Si\}—CH_2CH_2PPh_2)_2]$ первоначально очень активен, но затем быстро дезактивируется. Напротив, катализатор, полученный при обработке фосфинированного силикагеля $\{Si\}—CH_2CH_2PPh_2$ с помощью $[IrCl(cod)_2]_2$, первоначально имеет несколько меньшую активность, чем рассмотренный выше аналог, но его стабильность выше [35].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Collman J. P., Hegedus L. S.*, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, 1980, p. 384.
2. *Armitage D. A.*, in: Comprehensive Organometallic Chemistry (Ed. by G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, vol. 2, p. 117.
3. *Speier J. L.*, Adv. Organometal. Chem., 1979, vol. 17, p. 407.
4. *Lukevics E., Belyakova Z. V., Pomerantseva M. G., Voronkov M. G.*, J. Organometal. Chem. Library, 1977, vol. 5, p. 1.
5. *Hartley F. R.*, Chem. Rev., 1969, vol. 69, p. 799.
6. *Ojima I., Nihonyanagi M., Nagai Y.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, p. 938.
7. *Mejstrikova M., Rericha R., Kraus M.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, vol. 39, p. 135.
8. *Kraus M.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, vol. 39, p. 1318.
9. *Capka M., Hetflejs J.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, vol. 39, p. 154.
10. *Заславская Т. Н., Рейхсфельд В. О., Филиппов Н. А.* — Ж. общ. химии, 1980, т. 50, № 12, с. 2286.
11. *Рейхсфельд В. О., Флерова Н. И., Филиппов Н. А., Заславская Т. Н.* — Ж. общ. химии, 1980, т. 50, № 11, с. 2017.
12. *Martin E. R.*, пат. США 3795656 (1974); Chem. Abs., 1974, vol. 81, 92240.
13. *Скворцов Н. К., Филиппов Н. А., Брохина Л. Л., Прон Н. П., Бровко В. С., Никитин А. В., Заславская Т. Н., Рейхсфельд В. О.* — Авт. свид. СССР № 743717 (1980).
14. *Young F. G.*, пат. ФРГ 2330308 (1974); Chem. Abs., 1974, vol. 80, 121737.
15. *Capka M., Svoboda P., Hetflejs J.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, vol. 38, p. 1242.
16. *Svoboda P., Vaisarova V., Capka M., Hetflejs J., Kraus M., Bazant V.*, пат. ФРГ 2260260 (1973); Chem. Abs., 1973, vol. 79, 78953.
17. *Bazant V., Capka M., Jahr H., Hetflejs J., Chvalovsky V., Pracejus H., Svoboda P.*, пат. ГДР 100267 (1973); Chem. Abs., 1974, vol. 80, 83225.
18. *Michalska Z. M.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 3, p. 125.
19. *Svoboda P., Capka M., Chvalovsky V., Bazant V., Hetflejs J., Jahr H., Pracejus H.*, Z. Chem., 1972, Bd. 12, s. 153.
20. *Marciniec B., Kornetka Z. W., Urbaniak W.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 12, p. 221.
21. *Marciniec B., Urbaniak W., Pawlak P.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 14, p. 323.

21a. *Marciniec B., Urbaniak W.*, J. Mol. Catal., 1983, vol. 18, p. 49.

22. *Michalska Z. M.*, Trans. Met. Chem., 1980, vol. 5, p. 125.

23. *Dietzmann I., Tomanova D., Hetflejs J.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, vol. 39, p. 123.
24. *Bazant V., Capka M., Dietzmann I., Fuhrmann H., Hetflejs J., Pracejus H.*, пат. ГДР 103903 (1974); Chem. Abs., 1974, vol. 81, 49815.
25. *Poulin J.-C., Dumont W., Dang T.-P., Kagan H. B.*, Compt. Rend., 1977, vol. 277C, p. 41.
26. *Dumont W., Poulin J.-C., Dang T.-P., Kagan H. B.*, J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 8295.
27. *Michalska Z. M., Capka M., Stock J.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 323.
28. *Krause H., Mix H.*, пат. ГДР 133199 (1978).
29. *Capka M.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, vol. 42, p. 3410.
30. *Capka M., Svoboda P., Kraus M., Hetflejs J.*, Chem. Ind. (London), 1972, p. 650.
31. *Capka M.,Svoboda P., Cerny M., Hetflejs J.*, Tetrahedron Lett., 1971, p. 4787.
32. *Bazant V., Capka M., Tscherny M., Hetflejs J., Kraus M., Svoboda P.*, пат. ФРГ 2245187 (1973); Chem. Abs., 1973, vol. 79, 67025.
33. *Pittman C. U., Honnick W. D., Wrighton M. S., Sanner R. D., Austin R. G.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979, vol. 3, p. 603.
34. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1742.
35. *Dwyer J., Hibal H. S., Parish R. V.*, J. Organometal. Chem., 1982, vol. 228, p. 191.

Глава 8

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

8.1. Введение

Моноксид углерода — весьма важное промышленное сырье. Его значение постоянно возрастает. Это связано с истощением обычных природных месторождений органических углеводородов [1—2б]. Моноксид углерода может быть получен из очень многих источников. Так, основным способом получения синтез-газа — смеси CO и H_2 — является риформинг природного газа (метана) с водяным паром; могут также использоваться нафта и фракции тяжелых углеводородов:

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \xrightleftharpoons{700-900\,^\circ C} nCO + (2n+1)H_2 \quad (1)$$

$$C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \xrightleftharpoons{700-900\,^\circ C} nCO_2 + (3n+1)H_2 \quad (2)$$

Газообразные продукты взаимодействуют по реакции (детали см. в разд. 8.5)

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (3)$$

Технологически в качестве источника моноксида углерода и водорода можно также использовать уголь, обрабатывая его при 1000 °C воздухом [при этом протекают два экзотермических процесса (4) и (5)] или паром [эндотермическое получение моноксида углерода и водорода по реакции (6)]:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (4)$$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO \quad (5)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \quad (6)$$

Вероятно, к 2000 г. синтез-газ, полученный из угля, будет основным сырьем для химиков. К этой области проявляется огромный интерес, и сейчас интенсивно изучаются все типы катализаторов реакций (4—6): гетерогенные, гомогенные и закрепленные на полимерах [3—4в].

Моноксид углерода и водород могут быть выделены из синтез-газа. Известны следующие методы разделения синтез-газа:

1. *Криогенное фракционирование (процесс «Линде»).* Этот процесс включает частичную конденсацию CO и остаточного ме-

тана при —180 °C и 40 атм и последующую разгонку по фракциям. Весь углекислый газ и присутствующая вода должны быть удалены в первую очередь, так как в противном случае они будут затвердевать и служить причиной закупорки оборудования.

2. *Диффузия (процесс «Монсанто призм»)*. Водород удаляется преимущественно диффузией через специальные мембраны, содержащие закрепленный палладий.

3. *Селективная адсорбция*. Моноксид углерода селективно адсорбируется цеолитами или растворами солей меди(I), такими, как используемый в процессе «Косорб» фирмы «Теннеко» раствор хлорида меди(I) и $AlCl_3$ в толуоле.

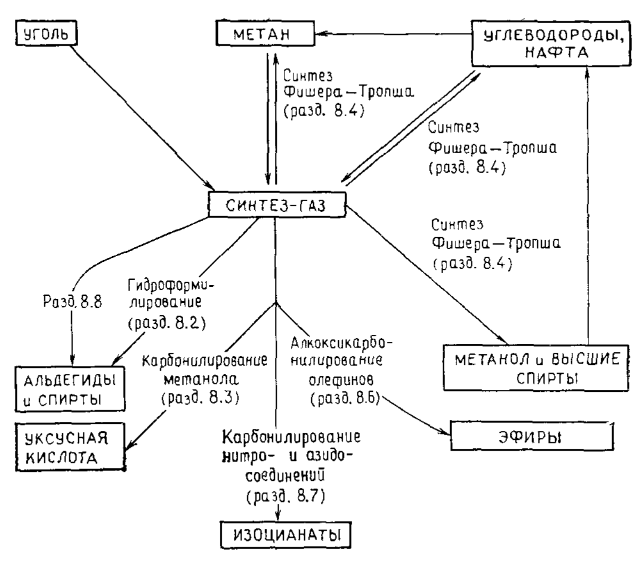


Рис. 1. Взаимосвязь между источниками CO и процессами его химической переработки, описанными в настоящей главе.

Взаимосвязь между разнообразными источниками CO и описанными в настоящей главе процессами его химической переработки схематически изображена на рис. 1. Те стрелки, на которых не указаны соответствующие разделы, обозначают реакции, не рассматриваемые в этой книге. Тем не менее они дают возможность предвидеть дальнейшие превращения.

8.2. Гидроформилирование

Гидроформилирование буквально заключается в присоединении атома водорода к одному концу двойной связи и формильной группы — к другому [4—6а]. На практике молекулярный во-

дород и моноксид углерода используют в качестве источника этих двух групп. По этому способу в промышленности ежегодно получают около 3 млн. т альдегидов и их производных. В наибольших объемах получают масляный альдегид из пропилена и синтез-газа по реакции

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2 + CO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO \qquad (7)$$

Часть его гидрируют до *н*-бутанола, но большее количество по реакции конденсации превращают в производные 2-этилгексаналя [7]:

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{основание}]{-H_2O} CH_3(CH_2)_2CH{=}C(CHO)C_2H_5 \xrightarrow{H_2} CH_3(CH_2)_3CH(CHO)C_2H_5 \qquad (8)$$

$$CH_3(CH_2)_3CH(CHO)C_2H_5 \xrightarrow{H_2} CH_3(CH_2)_3CH(CH_2OH)C_2H_5$$

$$CH_3(CH_2)_3CH(CHO)C_2H_5 \xrightarrow{O_2} CH_3(CH_2)_3CH(COOH)C_2H_5$$

В основном 2-этилгексанол превращают во фталевые эфиры, которые используют в качестве пластификаторов. Бутанол и другие низшие спирты широко применяют в качестве растворителей.

Реакция между олефинами, водородом и CO довольно сложна, поскольку те же самые катализаторы способствуют изомеризации олефинов и продуктами гидроформилирования являются не только линейные (нормальные), но и разветвленные альдегиды, а также спирты:

Олефины с коицевыми двойными связями
- → Линейные альдегиды → Лииейные спирты
- ⇄ Олефины с внутрениими двойными связями → Разветвленные альдегиды → Разветвленные спирты

(9)

Ясно, что данный олефин может привести к множеству разных продуктов, и особенно интересным становится вопрос, насколько селективен конкретный катализатор в отношении образования отдельных продуктов. В действительности во всех, кроме некоторых особых случаев, предпочтительными коммерческими продуктами являются линейные (нормальные) изомеры, и соотношение нормальных и разветвленных продуктов рассматривается как важный параметр промышленного гидроформилирования. В общем, чем оно выше, тем лучше.

В промышленном гидроформилировании используются три основных типа комплексов переходных металлов. В порядке исторического развития это: 1) простые карбонилы кобальта или

гидридокарбонилы кобальта, 2) гидридокарбонилы кобальта, содержащие третичные фосфиновые лиганды, и 3) гидридокарбонилы родия, содержащие третичные фосфиновые лиганды.

Их характеристики представлены в табл. 1 [6a]. Выбор катализатора зависит от желаемого конечного продукта. Если это спирт, то, как правило, лучше использовать карбонилы кобальта с добавлением третичных фосфиновых лигандов, поскольку они приводят к приемлемому выходу линейных продуктов, а цена таких катализаторов более чем в 3500 раз меньше по сравнению с системами на основе родия(I). Однако, когда нужно получить непосредственно альдегиды, обычно предпочтительнее родиевые(I) катализаторы. Родиевые системы работают в более мягких технологических условиях, что немаловажно, если учесть высокую стоимость энергии.

Таблица 1. Характеристики кобальтовых и родиевых катализаторов гидроформилирования [6a]

Параметр	Карбонилы кобальта	Карбонилы кобальта+третичные фосфины	Родий(I)
Температура, °C	140—180	160—200	80—120
Давление, атм	250—350	50—100	15—25
Концентрация металла, % металла/олефин	0,1—1,0	0,5—1,0	10^{-2}—10^{-3}
Селективность[a]	(3—4):1	(6—8):1	(10—14):1
Выход альдегидов, %	~80	—	~96
Выход спиртов, %	~10	~80	—
Выход алканов, %	~1	~15	~2
Выход других продуктов, %	~9	~5	~2

[a] При использовании олефинов с концевой двойной связью под селективностью понимают отношение продуктов с линейным (нормальным) углеводородным скелетом к продуктам с разветвленным углеводородным скелетом.

Как родиевые, так и кобальтовые комплексы катализируют изомеризацию олефинов в процессе гидроформилирования. В случае катализаторов на основе родия(I) степень изомеризации снижается в ряду лигандов $CO > NR_3 > S > PR_3$. Было найдено, что гомогенные и закрепленные аминные комплексы родия дают практически одинаковую степень изомеризации, тогда как в случае комплексов с третичными фосфинами закрепленные катализаторы обладают меньшей активностью в изомеризации олефинов по сравнению с их гомогенными аналогами [8—10].

Образование спиртов в качестве конечных продуктов требует использования более жестких условий реакции (повышенных температур и давлений) как для кобальтовых, так и для родиевых катализаторов. В случае карбонилов кобальта присутствие третичных фосфинов способствует образованию спиртов, а так-

же гидрированию олефинов до парафинов [11]. Для гомогенных и закрепленных на полимерах родиевых(I) комплексов присутствие аминов благоприятствует образованию спиртов, причем для каждого амина существует оптимальная концентрация, которая снижается при увеличении основности амина [12]. Это согласуется с промотирующим действием аминов в образовании гидридного комплекса [реакция (10)], который, как полагают, является активным интермедиатом при гидрировании альдегидов на кобальтовых и родиевых комплексных катализаторах [13, 14].

$$HNR_3 + [Rh_x(CO)_y]^- \rightleftharpoons [R_3N{-}Rh_x(H)(CO)_y] \rightleftharpoons R_3N + [HRh_x(CO)_y] \quad (10)$$

В настоящей главе не обсуждается использование закрепленных жидко- и газофазных катализаторов гидроформилирования. Они описаны в разд. 1.8.2.

8.2.1. КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

Известно относительно немного катализаторов гидроформилирования на основе закрепленных комплексов кобальта. Моффат [15, 16] показал, что поли-2-винилпиридин обратимо реагирует как с $[Co_2(CO)_8]$, так и с $[HCo(CO)_4]$: карбонилы кобальта замещаются избытком моноксида углерода. Это позволяет связать карбонил кобальта полимером в конце реакции и отделить катализатор от продуктов фильтрованием. Полагают, что полимер действует как «резервуар катализатора», быстро выделяя карбонил кобальта в раствор в присутствии моноксида углерода, так что фактически катализатор действует как гомогенный. Однако наша недавняя работа ставит под сомнение это объяснение и свидетельствует о том, что кобальт остается связанным с пиридином в ходе реакции [17]. Так, мы провели серию из четырех экспериментов (табл. 2), в которых гексен-1 гидроформилировали в присутствии самого карбонила кобальта (опыт А), 4-винилпиридина, привитого с помощью γ-радиации к полипропилену, и карбонила кобальта (опыт Г) и двух промежуточных систем: карбонил кобальта плюс пиридин (опыт Б) и карбонил кобальта плюс полипропилен (опыт В). Ясно, что опыт Г, в котором гидроформилирование катализировалось карбонилом кобальта в присутствии 4-винилпиридина, закрепленного на полипропилене, показывает не только полную конверсию гексена-1 без образования каких-либо изомеров гексена, но и, главное, более чем двойное превосходство в селективности

закрепленного катализатора по сравнению с гомогенным карбонилом кобальта (опыт А). Это прямо подтверждает, что часть каталитически активных центров включает кобальт, связанный с закрепленными пиридиновыми группами. Бóльшая селективность закрепленного катализатора в опыте Г по сравнению с незакрепленным карбонилом кобальта в опыте А может быть следствием по меньшей мере трех эффектов:

Таблица 2. Гидроформилирование гексена-1 (0,25 моль) при 100 атм смеси $H_2:CO$ (1 : 1) и 185 °С в течение 15 мин в присутствии $[Co_2(CO)_8]$ (3,2 ммоль) в бензоле (94 мл) [17]

Опыт	А	Б	В	Г
Добавка	Нет	Пиридин (20 ммоль)	Полипропилен (7,04 г)	4-Винилпиридин, привитый с помощью γ-радиации к полипропилену (7,04 г; эквивалентно 20 ммолям пиридина)
Анализ продуктов гидроформилирования, %				
гексен-1	0	8	4	0
н-гептаналь	30	36	37	55
2-метилгексаналь	7	26	22	21
2-этилпентаналь	13	13	12	9
гексан	10	12	8	5
Спирты и продукты конденсации альдегидов	20	5	17	10
Селективность (соотношение нормальных и разветвленных альдегидов)	0,75	0,92	1,09	1,83

1. Присутствия пиридина в координационной сфере активного кобальтового катализатора: опыт Б, в котором было использовано то же количество пиридина, что и в опыте Г, но в виде свободного пиридина, показывает, что присутствие пиридина, связанного с кобальтом, дает лишь небольшое увеличение селективности (1,23) катализатора.

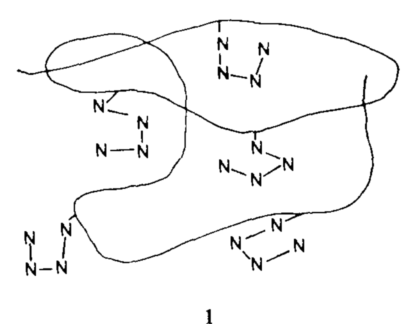
2. Близости групп полипропилена к активным центрам: в опыте В полипропилен добавляли к карбонилу кобальта, и даже в отсутствие кобальтовых центров, специфически связанных с полимером, это дает существенное увеличение селективности (1,45).

3. Соединение вместе координации пиридина с кобальтом и общего окружения активного центра полимерными цепями носителя объясняет увеличение селективности в 2,5 раза в опыте Г в присутствии 4-винилпиридина, привитого с помощью γ-радиации к полипропилену, по сравнению с опытом А. Это является следствием того, что прививка радиационным методом приводит к образованию продукта, в котором несколько молекул 4-винилпиридина прививаются к одному атому углерода полипропилена:

$$-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}- + CH_2{=}CH{-}C_5H_4N \longrightarrow -\!\!\left[-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-\right]\!\!- \quad (11)$$

$$\underset{|}{C}H_2-CH(C_5H_4N)-CH_2-CH(C_5H_4N)-$$

В результате карбонил кобальта связан внутри трехмерного центра в полимере **1**, в котором ядра пиридина и цепи полипропилена определяют общую геометрию активного центра катализатора. Такая модель дает закрепленный катализатор, который по сравнению со своим гомогенным аналогом обладает рядом



1

дополнительных свойств. В частности, он приближается к ферменту в том смысле, что его активный центр имеет трехмерную структуру [17].

Комплекс $[Co_4(CO)_{12}]$ не катализирует гидроформилирование олефинов ни сам по себе, ни в присутствии поли-4-винилпиридина при комнатной температуре и давлении смеси H_2 и CO (4 : 1), равном 10 атм. Однако при фотолизе раствора $[Co_4(CO)_{12}]$ в присутствии микрогранул (диаметр 5 мкм) сшитого поли-4-винилпиридина образуется закрепленный комплекс кобальта, катализирующий гидроформилирование пентена-1 в этих условиях [18]. Некоторые аминофосфины, например $P-(C_6H_4NMe_2\text{-}n)_3$, были привязаны к сульфированному полистиролу методом ионного обмена и затем использованы в ка-

честве носителя ряда металлокомплексов. Комплекс $[Co_2(CO)_8]$, который привязывается к электронодонорному атому азота, гидроформилирует гексен-1 при 120 °С с селективностью 2,5 [19].

Циклопентадиенилкобальтдикарбонил, закрепленный на полистироле и поли-1,4-фениленоксиде, катализирует при 130 °С гидроформилирование пентена-1 до смеси линейных и разветвленных альдегидов. Для катализатора на основе полистирола первоначальное соотношение линейных и разветвленных продуктов (3 : 1) падает в ходе реакции из-за изомеризации пентена-1. Изомеризация может быть подавлена добавлением третичных дифосфинов, таких, как $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ [22]. Это представляет интерес в случае закрепления кобальтовых комплексов на фосфинированных оксиде кремния [23—24а] и полистироле [25].

После нагревания адсорбированного на оксидах металлов $[Co_4(CO)_{12}]$ при температуре выше 90 °С, сопровождавшегося выделением некоторого количества моноксида углерода, были получены активные катализаторы гидроформилирования [26, 27]. Оснóвные оксиды (ZnO, MgO, TiO_2 и La_2O_3) давали более высокую активность в гидроформилировании, чем кислотные оксиды (Al_2O_3, SiO_2—Al_2O_3 и V_2O_5), которые показали незначительную активность. По сравнению с их родиевыми аналогами кобальтовые катализаторы менее активны, но более селективны. В их присутствии соотношение нормальных и разветвленных продуктов выше; например, на оксиде цинка селективность снижается в порядке $[Co_4(CO)_{12}]$ (9 : 1) > $[RhCo_3(CO)_{12}]$ (8 : 2) > > $[Rh_2Co_2(CO)_{12}]$ (7 : 3) > $[Rh_4(CO)_{12}]$ (58 : 42) [27]. В ряде патентов описаны катализаторы гидроформилирования на основе $[Rh_nCo_m(CO)_{12}]$, где $n=1$—3, $m=4$, закрепленные на аминированном сшитом полистироле [23—30]. Комплекс $[Co_2(CO)_6(PBu_3)_2]$, адсорбированный на диатомовой земле и активированном угле, использовали в качестве закрепленного жидкофазного и твердого катализатора гидроформилирования в системах типа описанных в разд. 1.8.2. [31]. Гетероядерные кобальт-палладиевые комплексы, содержащие карбонилы и фосфины, закрепленные на фосфинированном силикагеле, оказались более активными в газофазном гидроформилировании пропилена, чем гомоядерные комплексы как палладия(0), так и кобальта(0) [31а].

8.2.2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ РОДИЯ(I)

Замещение карбонильных лигандов в комплексах родия(I), таких, как $[Rh(acac)(CO)_2]$, третичными фосфинами, проведен-

Таблица 3. Влияние соотношения фосфор : родий на селективность гидроформилирования гексена-1 в бензоле при 10 атм смеси H_2 : CO (1 : 1) и 65 °С [33]

1. *Закрепленный катализатор*[а] [Rh(Ⓟ—PPh_2)(CO)(acac)], 300 мин					
P : Rh (г-атом/г-атом)	8,36	5,86	4,05	2,17	1,32
Селективность[б]	16,0	14,1	13,2	5,2	2,5
2. *Гомогенный катализатор* [Rh (*п*-стирил-PPh_2) (CO) (acac)], 100 мин					
P : Rh (г-атом/г-атом)	250	80	8,0	2,0	1,0
Селективность[б]	5,0	3,7	2,6	2,2	2,7

[а] Ⓟ—PPh_2 — *п*-стирил-PPh_2, привитый с помощью γ-радиации к полипропилену (получен как описано в работе [34]).
[б] Соотношение линейных и разветвлеиных альдегидов.

ное либо в растворе, либо при закреплении на фосфинированном полимере, повышает выход нормальных альдегидов [32, 33]. Важно, что закрепление родия(I) позволяет получать высокое соотношение нормальных и разветвленных продуктов без добавления избытка третичного фосфина [33]. Это преимущество хорошо иллюстрирует табл. 3; при гидроформилировании гексена-1 в одинаковых условиях для достижения соотношения нормальных и разветвленных альдегидов 5 : 1 при использовании гомогенного катализатора [Rh(*п*-стирил-PPh_2)(acac)(CO)] необходимо соотношение P : Rh=250 : 1, тогда как при использовании закрепленного катализатора, в котором все фосфиновые лиганды связаны с полимером, достаточно соотношения 2 : 1. Большой избыток третичного фосфина ингибирует координацию молекул олефинов в активных центрах катализатора и тем самым подавляет каталитическую активность [35]. Таким образом, сочетание высокой активности и селективности скорее возможно в случае закрепленных, чем гомогенных катализаторов. Повышение селективности закрепленных катализаторов происходит из-за разного положения равновесия при замещении фосфина моноксидом углерода в координационной сфере родия в двух средах. Отчасти различие обусловлено, вероятно, тем, что концентрация CO внутри полимера очень отличается от концентрации CO в растворе. Поэтому следует ожидать, что, хотя обычно закрепленные катализаторы более селективны по сравнению с гомогенными аналогами, это не всегда так, например при низком содержании фосфора [36].

При гидроформилировании олефинов, содержащих функциональные группы, изменение выхода нормальных и разветвленных продуктов при изменении соотношения фосфор : родий зависит от природы функциональных групп. Так, в случае аллилового спирта соотношение нормальных и разветвленных продуктов, образующихся при 60 °C и 7 атм в присутствии $[RhH(CO) \cdot \cdot (PPh_3)_3]$, закрепленного на фосфинированном полистироле, изменяется незначительно от 1,93 : 1 при P : Rh=3 : 1 до 2,33 : 1 при P : Rh=30 : 1, хотя его можно увеличить до 4 : 1 при увеличении соотношения H_2 : CO в газовой смеси [37]. В случае метилметакрилата выход линейных альдегидов уменьшается по мере возрастания соотношения фосфор : родий [38].

Многие закрепленные катализаторы гидроформилирования сравнимы по активности со своими гомогенными аналогами при температурах выше комнатной (например, 60 °C или выше). Однако это не всегда справедливо при низких температурах, когда активность закрепленных катализаторов лимитируется скоростью диффузии реагирующих молекул к каталитическому центру и от него [8, 9, 35, 39]. Так, при 40 °C и 17 атм комплекс $[(Ⓟ\!-\!PPh_2)RhH(CO)(PPh_3)]$, где Ⓟ — полистирол, сшитый 1 % дивинилбензола, почти в 5 раз менее активен в гидроформилировании пентена-1 по сравнению со своим гомогенным аналогом, тогда как при 60 °C и 53 атм закрепленный катализатор в 1,08 раза активнее гомогенного [35, 39].

Во многих случаях селективность закрепленных катализаторов снижается в процессе гидроформилирования. Это может быть вызвано двумя причинами:

1. Многие катализаторы гидроформилирования на основе родия(I) одновременно способствуют изомеризации олефинов, приводящей к образованию изомеров с внутренними двойными связями, которые неизбежно превращаются в разветвленные альдегиды.

2. Многие промышленные источники смесей водорода и моноксида углерода содержат следы кислорода. Это приводит к окислению фосфиновых групп носителя до фосфиноксидов, которые не могут координироваться с атомом родия; следовательно, происходит устойчивое понижение соотношения фосфор : : родий в ходе реакции, что неизбежно ведет к уменьшению соотношения альдегидов нормального и разветвленного строения (см. табл. 3).

Гидроформилирование олефинов в присутствии родия(I) протекает по диссоциативному механизму (схема 1), в котором на первой стадии молекулы трифенилфосфина в координационной сфере атома родия замещаются газообразным моноксидом

углерода [4, 6, 40]. Ясно, что если на первой стадии реакции будут удалены фосфиновые группы, связывающие комплекс с носителем в закрепленных катализаторах, то будет происходить выщелачивание родия в реакционную среду. Это наблюдается часто, но в одном случае содержание родия в закрепленном катализаторе далеко от снижения в процессе использования, в

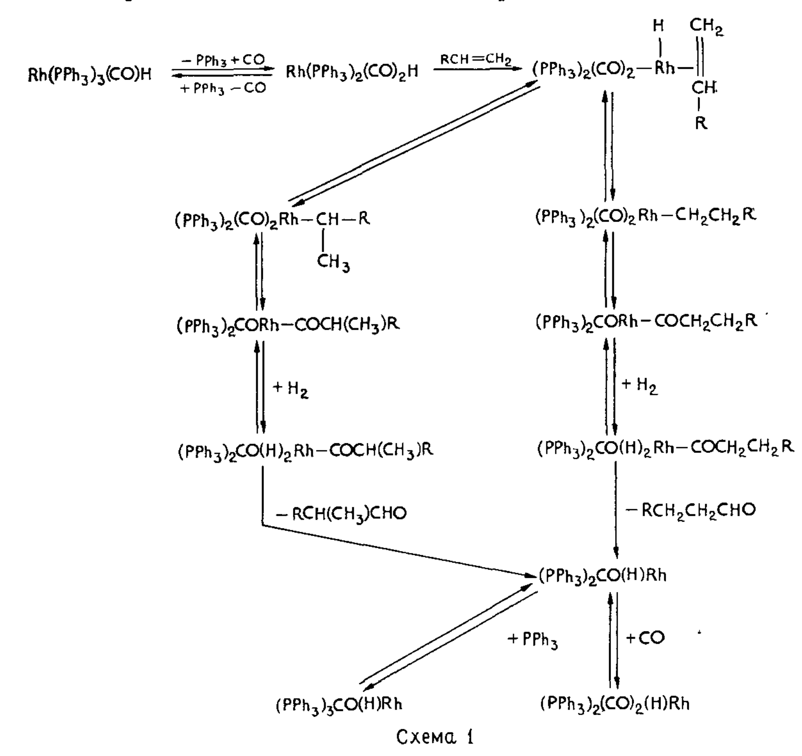


Схема 1

действительности оно даже растет [35]. Содержание родия увеличивается, вероятно, из-за удаления трифенилфосфина, поскольку иммобилизация $[RhH(CO)_2(PPh_3)_2]$ на фосфинированных полимерах приводит в зависимости от числа закрепляющих групп к образованию как плоскоквадратных, так и тригонально-бипирамидальных комплексов родия(I). Действительная структура зависит от распределения функциональных групп, гибкости боковой цепи, связывающей закрепляющую группу с полимером, и от содержания родия [41, 42]. Выщелачивание родия с фосфинированных полимеров уменьшается при увеличении температуры и давления водорода и возрастает при снижении давления моноксида углерода, как и предполагается из уравнений, предложенных в схеме 1 [43, 44]. Выщелачивание можно

значительно уменьшить и даже совсем устранить, если в координационной сфере родия(I) вместо третичного фосфина замещать карбонил [32, 33, 44]. Так, при использовании [Rh(acac)·$(CO)_2$] в качестве источника родия(I) моноксид углерода замещается и легко уходит из полимера. Понятно, что образования исходного комплекса родия(I), которое облегчило бы выщелачивание, не происходит. Природа растворителя может оказывать значительное влияние на степень выщелачивания. В частности, это справедливо для аминированных полимеров, где выщелачиванию несколько способствует образование альдегидов. Альдегиды оказывают большее влияиие, чем спирты [43, 44].

Как отмечалось выше (см. табл. 3 и пояснения к ней в тексте), увеличение соотношения фосфор:родий повышает селективность. Этот эффект может зависеть от температуры, поскольку при нагревании закрепленные на полимере группы —PPh_2 становятся более подвижными. Например, при высоких соотношениях фосфор:родий комплекс $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$, закрепленный на фосфинированном полистироле, показывает увеличение селективности гидроформилирования пентена-1 при нагревании от 40 °С (2,4) до 60 °С (6,9) и снижение до 3,2 при 80 °С. Напротив, при низких соотношениях фосфор:родий селективность устойчиво падает от 40 °С (3,0) до 80 °С (2,5). При очень высоких соотношениях фосфор:родий селективность растет при нагревании от 100 °С (12,1) до 120 °С (16,1) [36, 46, 47]. Селективность этих последних катализаторов снижается при увеличении давления [36, 47].

Добавление эквимолекулярных количеств α,ω-бис(дифенилфосфин)алканов к раствору $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ не только способствует легкому гидроформилированию олефинов, содержащих наряду с концевыми двойными связями функциональные группы (например, аллиловый спирт и винилацетат [48]), но и заметно повышает термостабильность катализатора и снижает сопутствующую изомеризацию олефинов [49—51]. Закрепленные на полимерах фосфины могут вести себя подобным образом, поскольку они часто действуют как бидентатные фосфины. Большой интерес представляет закрепление на полимерах самих бидентатных фосфинов. Так, $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$, закрепленный по реакции обмена на полистироле, содержащем бидентатный фосфин Ⓟ—$PPhCH_2CH_2PPh_2$, более селективен, чем $[RhH(CO)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ [52]. Селективность возрастает как при увеличении температуры в интервале 60—120 °С, так и при понижении давления [53]. Выщелачивание родия не зафиксировано [53]. Недостатком этих катализаторов является их высокая активность в изомеризации пентена-1 [36].

Для гидроформилирования пентена-1 использовали

$$[(\text{Ⓟ}\text{—}PPh_2)RhH(CO)(PPh_3)]$$

где Ⓟ—PPh_2 — растворимый фосфинированный линейный полистирол. В присутствии этого контакта соотношение нормальных и разветвленных продуктов составило 77 : 32. Катализатор можно отделить в конце реакции фильтрованием через мембрану или высаждением *н*-гексаном [54, 55]. Как растворимые, так и нерастворимые *транс*-[RhCl(CO)({Si}—PPh_2)$_2$] (где {Si}—PPh_2 — ряд полиорганосилоксанов, содержащих группы — PPh_2) обладают низкой селективностью в гидроформилировании гексена-1 при 100 °С и давлении смеси водорода и моноксида углерода 66,6 атм (соотношение нормальных и разветвленных продуктов изменяется от 0,9 до 2,4). Эти катализаторы теряли как фосфор, так и родий даже в бескислородной атмосфере [56].

Комплексы родия, химически связанные с оксидом кремния или алюминия через донорные лиганды, содержащие фосфор [57—58б], азот [57] и серу [57, 59], использовали в качестве катализаторов жидкофазного гидроформилирования гексена-1. Катализаторы, закрепленные через фосфор, приводили к образованию только альдегидов, тогда как катализаторы, закрепленные через азот, наряду с альдегидами давали некоторое количество спиртов [57, 58а, 60]. Снижение числа вакантных силанольных групп на поверхности SiO_2 уменьшает степень изомеризации олефина [57]. Активность в гидроформилировании комплекса *транс*-[RhCl(CO){$Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3$}$_2$], связанного с γ-Al_2O_3, резко возрастает в присутствии добавок трифенилфосфина [58]. Полагают, что фосфин препятствует дезактивации кислотных центров γ-Al_2O_3. Прибавление трифенилфосфина к закрепленному на оксиде кремния *транс*-[({Si}—$OCH_2CH_2PPh_2$)$_2$RhCl(CO)] не оказало заметного влияния ни на активность, ни на селективность этого катализатора [58].

Ряд аминофосфинов, таких, как P—($C_6H_4NMe_2$-*п*)$_3$, привязанных к сульфированному полистиролу по реакции ионного обмена, использовали для закрепления родия(I) при обработке этих носителей [Rh(CO)$_2$Cl]$_2$. Эти катализаторы гидроформилируют циклооктадиен-1,5, при этом образуется небольшое количество побочных продуктов (кроме циклооктадиена-1,3) и происходит незначительное выщелачивание металла (0,4—0,6 млн$^{-1}$ Rh/ч) [19]. Катализатор, полученный при обработке макросетчатой ионообменной смолы раствором [Rh(nbd)·($Ph_2PCH_2CH_2NMe_3$)$_2$]$^{3+}$(NO_3^-)$_3$, был менее активен в гидроформилировании гексена-1, чем катионный комплекс родия, ис-

пользуемый в двухфазном водно-органическом растворителе. Однако закрепленный катализатор дает лучшее (~7:1) соотношение линейных и разветвленных гептаналей [60а].

Для связывания родия использовали ионообменную смолу, содержащую фрагменты иминодиуксусной кислоты. Если в качестве источника родия применяли $RhCl_3$, то селективность была 2,3. При использовании $[Rh(acac)(CO)_2]$ селективность была даже хуже (0,7) [61].

Закрепление на полистироле и поли-1,4-фениленоксиде циклопентадиенилродийдикарбонила, привело к более активным катализаторам гидроформилирования, чем гомогенные аналоги из-за тенденции последних образовывать в растворе полиядерные частицы [21, 21а, 62]. Однако селективность этих систем очень низка, например 0,6—1,5 в случае катализатора на основе полифениленоксида [21а].

8.2.3. АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

Комплексы родия(I) с монодентатным асимметрическим третичным фосфином, закрепленные на полистироле, дают низкий оптический выход при гидроформилировании прохиральных олефинов [63, 64]. Подобные результаты были получены при использовании закрепленных катализаторов на основе родия(I) — (—)diop, хотя оптические выходы были выше (20%) и частично зависели от плотности расположения центров (—)diop в полимере и соотношения фосфор — родий [55, 65—68].

Разочаровали результаты, полученные при использовании системы $PtCl_2$—$SnCl_2$— (—)diop, когда закрепление на полимере привело к несколько меньшим оптическим выходам (25—30%), чем в случае гомогенных аналогов [69].

8.2.4. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как сообщалось [70], закрепленный на полимере $[TiCp_2(CO)_2]$ является эффективным катализатором гидроформилирования, хотя никаких подробных сведений об этом не приводится.

Закрепленный на фосфинированном сшитом полистироле комплекс $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ катализирует гидроформилирование пентена-1 без всякой сопутствующей изомеризации олефина [71]. Соотношение нормальных и разветвленных продуктов (3,5—3,8) выше, чем для соответствующих гомогенных катализаторов, за исключением тех случаев, когда последние использовали в присутствии очень больших добавок трифенилфосфина. Образование больших количеств нормальных продуктов зави-

сит от равновесия (12), значительно смещенного влево, которое в свою очередь зависит от соотношения фосфор : рутений и степени подвижности лиганда внутри полимера. Набухание сдвигает равновесие (12) вправо, выталкивая фосфиновую группу далеко в сторону [71]. Комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, закрепленный по реакции ионного обмена на цеолите типа фоязита*, катализирует гидроформилирование этилена до смеси C_2H_5CHO, C_3H_7OH и $CH_3CH(CHO)C_2H_5$ с соотношением 1 : 3 : 1 [72].

$$[(\text{Ⓟ}{-}PPh_2)_2RuH_2(\text{олефин})(CO)] \rightleftarrows \text{Ⓟ}{-}PPh_2 + [(\text{Ⓟ}{-}PPh_2)RuH_2(\text{олефин})(CO)] \quad (12)$$

При использовании $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$, закрепленного на фосфинированном полистироле, в гидроформилировании тетрадецена-1 и децена-1 в присутствии хлорида олова(II) первоначальное соотношение нормальных и разветвленных альдегидов возрастает от 8 : 1 для гомогенного варианта до 80 : 1 — 190 : 1 в случае закрепленного катализатора [73]. Полагают, что причиной такого значительного увеличения селективности является пространственное строение молекул субстратов. К сожалению, в длительных экспериментах селективность снижалась до уровня гомогенного катализатора вследствие вымывания платины(II) из полимера. При закреплении H_2PtCl_6 на носителях, содержащих донорные атомы азота, таких, как сшитый поли-4-винилпиридин или оксид кремния, обработанный с помощью $H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OMe)_3$, гидроформилирование α-олефинов дает нормальные и разветвленные альдегиды в соотношении 54 : 46 [74]. Обе эти платиновые системы требуют очень высоких давлений (100—200 атм). В качестве катализаторов гидроформилирования изучали [75] комплекс $[M(PhCN)_2Cl_2]$, где M = Pd и Pt, закрепленный на полидифенилстирилфосфине, а также комплексы $[PtH(SnCl_3)(PPh_3)_2]$, $[PtCl_2(PBu_3)_2]$ и $[PtCl(CO)(PPh_3)_2]ClO_4$, закрепленные на сульфированном полистироле, к которому по реакции ионного обмена прикрепляли аминофосфины, например $P{-}(C_6H_4NMe_2\text{-}n)_3$ [19].

8.3. Карбонилирование метанола

Поскольку цены и доступность сырья за последние 100 лет изменились, значительно изменились и основные промышленные способы получения уксусной кислоты (табл. 4) [3, 76]. Лучшим из современных способов является катализируемое родием кар-

* Фоязит (фойгазит, фаязит, фожазит) — минерал группы цеолитов $Na_2Ca[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 16H_2O$. См.: *Штрюбель Г., Циммер З. Х.* Минералогический словарь. Пер. с нем. — М.: Недра, 1987, с. 437. — *Прим. перев.*

Таблица 4. Промышленные способы получения уксусной кислоты в последние 100 лет

Химическая реакция	Примечание
Углеводы $\xrightarrow{\text{фермент}}$ CH_3CO_2H (водн.)	Ферментативный способ (XIX в.)
$HC{\equiv}CH \xrightarrow[Hg(II)]{H_2O} CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_2H$	Первый синтетический способ[a]
Бутан $\xrightarrow[Mn/Co]{O_2}$ CH_3CO_2H + Побочные продукты	«Селаниз» (около 1955 г.)
$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Pd(II)/Cu(II)]{O_2} CH_3CHO \xrightarrow{O_2} CH_3CO_2H$	Вакер-процесс (1962 г.)
$CH_3OH \xrightarrow[Co(I)/500\ \text{атм}]{CO} CH_3CO_2H$	БАСФ (1966 г.)
$CH_3OH \xrightarrow[Rh(I)/20\ \text{атм}]{CO} CH_3CO_2H$	«Монсанто» (1970 г.)
$CO/H_2 \xrightarrow[40\ \text{атм}]{Rh(I)} CH_3CO_2H$	Разрабатывается «Юнион карбайд»

[a] Реакция Кучерова. Открыта М. Г. Кучеровым в 1881 г. — *Прим. перев.*

Таблица 5. Сравнение кобальтовых и родиевых катализаторов реакции карбонилирования метанола

Параметр	Процесс в присутствии кобальтового катализатора	Процесс в присутствии родиевого катализатора
Концентрация металла, моль	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-3}$
Температура, °C	~230	~180
Давление, атм	500—700	30—40
Селективность (по метанолу), %	90	>99
Влияние водорода	Образуются побочные продукты: CH_4, CH_3CHO, C_2H_5OH	Не влияет

бонилирование метанола, разработанное фирмой «Монсанто» [77]. Первый завод, работающий по этой технологии, был пущен в 1970 г. Этот способ более селективен и требует более мягких условий, чем разработанный ранее фирмой БАСФ [78] процесс на кобальтовых катализаторах (табл. 5). Успех технологии «Монсанто», использующей гомогенный, промотированный иодом родиевый катализатор, стимулировал ряд попыток разработать закрепленные катализаторы для этого процесса.

Полагают, что гомогенное, катализируемое родием карбонилирование метанола протекает по схеме 2. В качестве побочных продуктов (<1%) образуются диметиловый эфир и ацетальдегид. Иногда уксусная кислота этерифицируется до метилацетата. Родиевые катализаторы закрепляли на полистироле, угле, SiO_2, Al_2O_3, оксиде магния и молекулярных ситах — цеолитах X-типа [19].

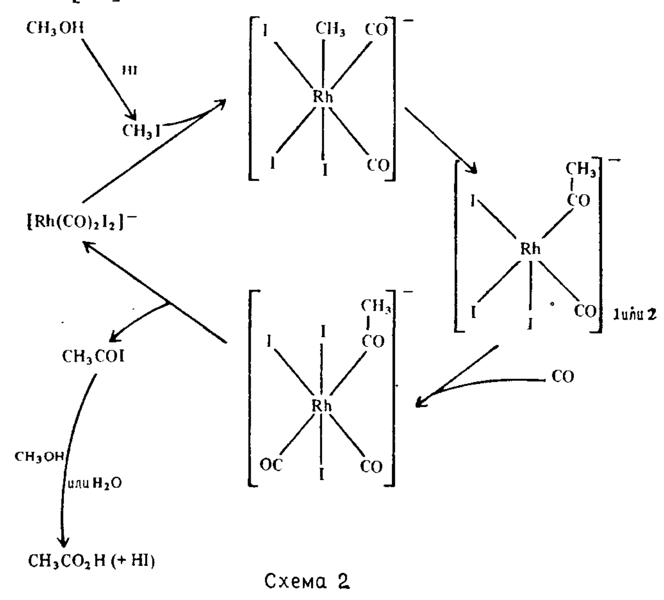


Схема 2

Комплекс $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$, закрепленный по реакции обмена на фосфинированном полистироле, использовали в виде мембраны с парофазными реагентами и в растворе [80]. Методом ИК-спектроскопии показано, что $[(Ⓟ\text{—}PPh_2)_2RhCl(CO)]$ является основным соединением родия, присутствующим в полимере. При атмосферном давлении газофазная реакция дает метилацетат в качестве основного продукта и побочный диметиловый эфир. После нескольких десятков часов газофазного процесса катализатор медленно дезактивируется, превращаясь в координационно-насыщенные производные Rh(III). В растворах в результате выщелачивания наблюдается снижение активности. Изучение кинетики показало, что в отличие от гомогенных систем реакция имеет второй порядок по родию(I). Считают, что медленная стадия включает присоединение метилиодида к двум атомам родия(I), расположенным в гибкой полимерной сетке:

один действует как нуклеофил и атакует атом углерода, тогда как другой играет роль, подобную растворителю, стабилизируя переходное состояние:

$$2\,[RhL_3(CO)] + CH_3I \rightleftarrows \left[(OC)(L)_3Rh^{\delta+} \cdots CH_3 \cdots I^{\delta-} \cdots Rh(CO)L_3 \right]^{\neq} \rightleftarrows \left[I\text{—}Rh(OC)(L)_3\text{—}CH_3 \right] + [RhL_3(CO)] \qquad (13)$$

После этой стадии процесс протекает по механизму гомогенного варианта. Более низкая активность катализаторов, закрепленных на полимере, по-видимому, объясняется частичным замещением некоторых иодидных лигандов фосфиновыми [81] и малой доступностью части активных центров.

Катализаторы карбонилирования метанола на основе родия(I) требуют сокатализатора, в роли которого в гомогенной

2: Ⓟ—S—C_6Cl_4(SH)

3: (полимер)—S,S—$Rh^-(CO)_2$

$$Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2Cl + Cl\text{—}C_6Cl_4\text{—}SNa \longrightarrow Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}C_6Cl_4\text{—}Cl + NaCl$$

$$\xrightarrow{+\,NaSH} Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}C_6Cl_3(Cl)\text{—}SH \qquad (14)$$

$$(\text{полимер})\text{—}S_2Rh^-(CO)_2 \cdots S(CH_3)\text{—}C_6Cl_4\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}(\text{полимер}) \longrightarrow (\text{полимер})\text{—}S_2Rh^-(CO)_2(CH_3)\text{—}S\text{—}C_6Cl_4\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}(\text{полимер}) \qquad (15)$$

системе выступает метилиодид. Ввести метилиодид в носители трудно. Бифункциональный катализатор был получен при закреплении псевдоалкилгалогенида **2** [82, 83]. Носитель получали по реакции (14), обрабатывали $RhCl_3$ и моноксидом углерода и получали активный центр **3**, который взаимодействует по реакции окислительного присоединения с метилтиоэфирными группами полимера [реакция (15)], образующимися при взаимодействии тиольных групп с метилиодидом. Этот катализатор менее

(16)

активен в карбонилировании метанола, чем гомогенный аналог [84]. При длительном использовании его активность падает из-за потери как родия, так и серы. Судя по реакции (15), такая координация серы и родия должна обеспечивать достаточную активность катализатора. Однако сера может координироваться с родием также посредством окислительного присоединения [реакция (16)], что и обусловливает снижение активности системы в процессе ее использования. Действительно, продукт

окислительного присоединения содержит слабую связь углерод—сера (или ее просто нет из-за пространственных затруднений) и реакция (16), которая приводит к вымыванию родия с носителя, будет полностью преобладать над реакцией (15), приводящей к образованию катализатора [82].

Анионные комплексы родия(I), $[Rh(CO)_2I_2]^-$, закрепленные с помощью ионной связи на сополимере стирола и 4-винилпиридина, кватернизируют метилиодидом. Полученный катализатор был активнее, чем гомогенный аналог. Выщелачивание родия можно снизить, понижая диэлектрическую проницаемость растворителя. Так, замена смеси бензол : метанол (60 : 40) смесью уксусной кислоты, метанола и воды (60/145 : 60/145 : 25/145) снижает выщелачивание с 25 до 7%. Уменьшение содержания родия на носителе и объема растворителя в ходе реакции также способствует уменьшению выщелачивания [85].

Удобным носителем оказался уголь [86—89]. Для закрепления лучше использовать нитрат родия [86, 87], хотя можно применять и $RhCl_3$ [88]. Сообщают [86], что селективность катализаторов на основе нитрата родия достигает 99%, а по активности он в 10 раз превосходит контакты, полученные из $[Rh(acac)_3]$, $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ и $[RhCl(PPh_3)_3]$ [87]. Особенно активный катализатор получали пропиткой угля раствором нитрата родия с последующим разложением соли металла при 300 °С и выше, причем повышение температуры дает более активные контакты, вероятно, из-за превращения нитрата в оксид. Разложение в атмосфере водорода приводит к образованию неактивного катализатора, предположительно в силу того, что металлический родий неактивен; однако обработка водородом оказывает благоприятное воздействие на катализаторы на основе $RhCl_3$.

Изучена активность в карбонилировании ряда комплексов родия(I), закрепленных на оксидах металлов [90—94]. Закрепленные на γ-Al_2O_3 катализаторы, прогретые при 650 °С, были активны в конверсии метанола при 200 °С и 1 атм, но селективность их была низкой ($<50\%$) из-за образования диметилового эфира. Это особенно касается исходных комплексов $[RhCl(PPh_3)_3]$, $[Rh(cod)Cl]_2$ и $[Rh(cod)(OMe)]_2$, тогда как в случае $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$, имевшего практически ту же активность, селективность достигала 99% [90]. Образование эфира может происходить из-за того, что γ-Al_2O_3 катализирует дегидратацию метанола. Вместе с тем причины торможения этой реакции в присутствии $[RhCl(PPh_3)_3]$ не ясны. Комплексы родия, закрепленные на цеолитах, обладают селективностью около 90%. Хотя активность катализатора возрастает при уменьшении содержания родия, селективность по отношению к образованию ацетата снижается ненамного [91—93]. Ясно, что при-

рода носителя в этих системах играет важную роль [94, 94а]. Так, закрепление $RhCl_3$ на SiO_2 с последующей обработкой моноксидом углерода дает дикарбонильные производные родия(I), которые при последующей обработке метилиодидом ограниченно превращаются в ацильные производные родия(III) [94]. Напротив, при закреплении $RhCl_3$ на MgO с последующей обработкой CO образуются моно- и дикарбонильные производные родия(I) (причем первые особенно в присутствии метилиодида), а также производные карбонилов родия(III), количество которых увеличивается при обработке поверхности носителя кислородом. При добавлении метилиодида к карбонилам родия, закрепленным на оксиде магния, не наблюдается образования каких-либо ацильных производных родия [94]. Моноксид углерода реагирует с $RhCl_3$ на TiO_2, образуя производные дикарбонилов родия(I) [94б].

Сравнение активности закрепленных родиевых(I) катализаторов карбонилирования метанола с их гомогенными аналогами показывает, что, хотя их селективность может быть очень высокой, активность закрепленных катализаторов в пересчете на атом родия обычно на два порядка ниже [79]. Поскольку родиевый катализатор можно довольно легко отделять, регенерировать и вновь использовать в гомогенном карбонилировании, этот метод на некоторое время станет наиболее удобным промышленным способом получения уксусной кислоты [3].

8.4. Реакция Фишера — Тропша

Хотя открытие реакции Фишера — Тропша можно датировать 1902 г., когда появилось сообщение [95], что определенные гетерогенные никелевые системы катализируют восстановление CO до метана, современное понимание реакции ведет начало от наблюдений, сделанных в начале 20-х годов: именно в это время было показано, что катализаторы на основе железа способствуют превращению смеси CO и H_2 в углеводороды и спирты [96, 97]. Это открытие имело большое значение для производства искусственных жидких топлив и поэтому вызвало огромный интерес, особенно в Германии. В течение 30—40-х годов внимание к процессу стимулировалось высокой ценой на нефть (в 10 раз дороже угля) и необходимостью самообеспечения жидким горючим. К концу второй мировой войны в Германии работало 9 заводов. После войны возросшая доступность нефти свела на нет преимущество угля по стоимости; многостадийность процесса и его относительно низкий тепловой к. п. д. — все это вместе взятое привело к потере интереса к реакции Фишера — Тропша. Только в Южной Африке эта технология вызывала интерес по причине необходимости самообеспече-

ния жидким горючим из-за отсутствия в стране больших залежей нефти. В настоящее время там работает завод SASOL-II, технологическая схема которого показана на рис. 2 [3, 97а].

Здесь мы ограничимся рассмотрением закрепленных металлокомплексных катализаторов реакции Фишера — Тропша тремя разделами и обсудим катализаторы, приводящие в основном к а) парафинам, б) олефинам и в) спиртам. В других работах читатели могут найти информацию о гетерогенных [3, 98—101а] или гомогенных [4, 6б, 102] катализаторах реакции Фишера — Тропша.

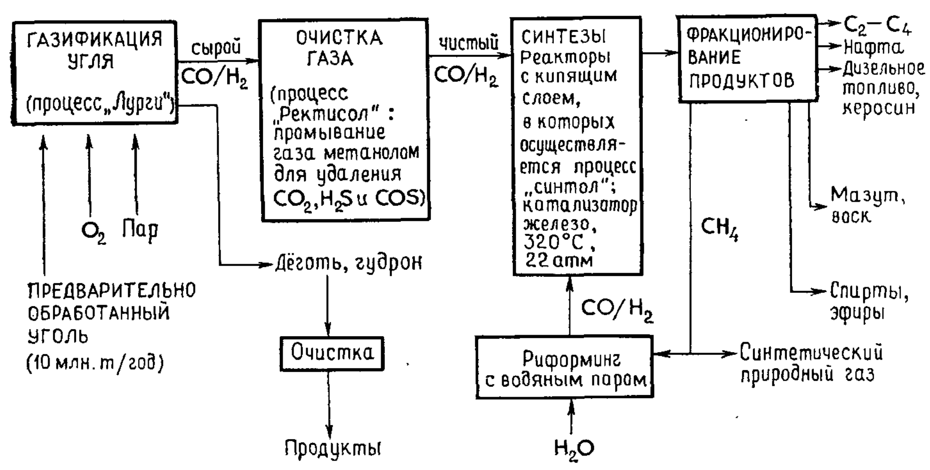


Рис. 2. Технологическая схема процесса Фишера — Тропша на заводе SASOL-II.

Ситол — процесс синтеза углеводородов и кислородсодержащих продуктов из CO и H_2.

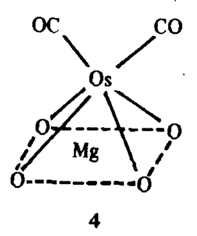
8.4.1. ОБРАЗОВАНИЕ ПАРАФИНОВ

При нагревании $[Mo(CO)_6]$, адсорбированного на дегидроксилированном γ-Al_2O_3, до 300—500 °C получали продукт (см. разд. 3.6), в котором степень окисления молибдена была около +0,3 [103]. В присутствии этого продукта смесь CO и H_2 (1 : 5) превращалась в метан и в небольшие количества этана и пропана. Активность катализатора при 300 °C достигала 0,04 $с^{-1}$ на поверхностный атом молибдена [104].

При пропитке оксидов металлов комплексами $[Fe_3(CO)_{12}]$, $[Ru_3(CO)_{12}]$, $[Os_3(CO)_{12}]$ и $[Co_2(CO)_8]$ были получены активные катализаторы превращения смеси CO и H_2 в углеводороды [105—114]. Длину парафиновой цепи можно регулировать тща-

тельным подбором как комплекса металла, так и оксидного носителя. Так, $[Fe_3(CO)_{12}]$ и $[FeCp(CO)_2]_2$ на фоязите NaY способствуют образованию углеводородов от C_1 до по крайней мере C_{11}, тогда как $[Fe_3(CO)_{12}]$ на Al_2O_3 или SiO_2 менее активен и в его присутствии получаются лишь углеводороды C_1—C_4. $[Co_2(CO)_8]$ на фоязите NaY активнее, чем $[Fe_3(CO)_{12}]$, и дает углеводороды до C_9; в обоих случаях точное количество образующихся углеводородов зависит от соотношения $H_2:CO$ [105]. При пропитке кальцинированного оксида алюминия $[Co_2(CO)_8]$ и низком содержании кобальта в катализаторе молекулярная масса образующихся парафинов зависит от диаметра пор. Если диаметр пор составляет 65 Å и менее, то получаются углеводороды C_3—C_{10}, тогда как при большем размере пор можно получить парафины C_{14}—C_{21} [108]. Это наводит на мысль, что диффузионные эффекты могут играть важную роль в определении селективности.

Комплекс $[Os_3(CO)_{12}]$ при нагревании реагирует с оксидом магния, образуя $[HOs_3(CO)_{10}(OMg\lessdot)]$. При окислении получается моноядерный карбонильный комплекс осмия(II), предположительно имеющий строение 4 [109]. Эти комплексы рас-



4

положены на поверхности так тесно, что три исходных атома осмия по существу сохраняют первоначальное положение и таким образом под воздействием CO могут легко соединиться в кластер Os_3. Соответственно как исходные кластеры, так и окисленные комплексы после восстановления до свободного металла активны в превращении смесей H_2 и CO (4 : 1) в смеси парафинов C_1—C_4 при 300 °C и 31,8 атм. Когда $[Os_3(CO)_{12}]$ адсорбируется на SiO_2 и Al_2O_3, в основном происходят те же реакции. Было показано, что производные осмия(II) находятся в виде равновесной смеси три- и дикарбонильных комплексов [114]:

$$[Os^{II}(CO)_3(OM)_2]_2 \underset{+CO}{\overset{-CO}{\rightleftharpoons}} [Os^{II}(CO)_2(OM)_2]_n \quad (M = Si, Al) \qquad (16)$$

Эти комплексы активны в селективном получении метана из CO и H_2. При низких температурах образуются небольшие количе-

ства углеводородов C_2—C_4, но выше 300 °С фактически образуется единственный углеводород — метан.

Закрепленный на полистироле циклопентадиенилкобальтдикарбонил **5** (см. разд. 3.3) превращает смесь СО и H_2 преимущественно в метан, хотя, особенно при низких соотношениях $H_2:CO$, образуются и другие парафины, вплоть до C_{20} [115—117]. Подобный продукт **6** был на два порядка менее активен, чем **5**. Увеличение активности **5** (0,011 ммоль СО/ммоль Со в ка-

Ⓟ—Co(CO)$_2$ **5**

Ⓟ—CH$_2$—Co(CO)$_2$ **6**

тализаторе/ч) было достигнуто термолизом, приводящим к монокарбонильному комплексу (активность 0,130 ммоль СО/ммоль Со в катализаторе/ч). Все попытки сравнить активности закрепленного и гомогенного катализаторов окончились неудачей из-за нестабильности гомогенных аналогов. Таким образом, показана особая стабильность, проявленная связанными с полимером активными центрами.

8.4.2. ОБРАЗОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Взаимодействие $[Fe_3(CO)_{12}]$ и $[Fe(CO)_5]$ с Al_2O_3, оксидом магния или функционализированным SiO_2, например {Si}—$(CH_2)_3NH_2$, приводит к образованию анионного гидридокарбонильного кластера $[HFe_3(CO)_{11}]^-M^+$, где $M = Al(O—)_y^+$, $Mg(O—)_y^+$ или {Si}—$(CH_2)_3NH_3^+$ и CO_2 [118, 118а]. После термического разложения этих кластеров при 10^{-4} мм рт. ст. и 130 °С в течение 16 ч получаются катализаторы, способствующие превращению смеси $CO:H_2$ (2 : 1) при атмосферном давлении в смесь углеводородов [118—121]. В обычных экспериментах при 176 °С на оксидах металлов образуются пропилен (32,0 %), метан (26,1 %), этилен (9,2 %), бутен-1 (7,3 %), *цис*-бутен-2 (3,6 %), *транс*-бутен-2 (5,5 %) и углеводороды C_5 (7,6 %). Кроме метана, все парафины получаются в гораздо меньших количествах, чем олефины. Высокий выход пропилена, который в благоприятных условиях может быть выше 45 %, и низкий выход этилена, который может быть ниже 5 %, наводят на мысль, что этилен может быть первичным продуктом, который по вторичной реакции превращается в пропилен. Это было показано в случае, предполагающем карбено-металлоциклобутановый механизм [119, 120]:

$$C_2H_4 \longrightarrow 2\,\underset{Fe}{\overset{CH_2}{\|}} \longrightarrow \overset{2H}{\nearrow} CH_4 \quad \searrow \underset{Fe}{\overset{CH}{|||}} + \underset{Fe}{\overset{H}{|}} \qquad (17)$$

$$\underset{Fe}{\overset{CH_2}{\|}} + C_2H_4 \longrightarrow [\text{Fe-цикл}] \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \qquad (18)$$

$$\underset{Fe}{\overset{CH_2}{\|}} + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow [\text{Fe-цикл}]{-}CH_3 \longrightarrow C_2H_5CH{=}CH_2 \qquad (19)$$

В присутствии $\{Si\}-(CH_2)_3NH_3^+[FeCo_3(CO)_{12}]^-$, активированного и декарбонилированного при атмосферном давлении и 200 °С, получали углеводороды C_1—C_5. Взаимодействие катализатора с синтез-газом при 240 °С приводит к относительно узкой фракции продуктов [118а]. При атмосферном давлении наблюдали относительно низкий выход метана, максимальный выход олефинов C_6 и более 95% олефинов C_3—C_5 (рис. 3). При увеличении давления синтез-газа выход метана возрастает, а олефинов падает, что отражает повышение скорости гидрирования при увеличении давления. Кроме того, пик углеводородов смещается от C_6 (атмосферное давление) до C_5 (20 атм) и C_3 (40 атм) (рис. 3). Это можно объяснить высокой степенью превращения на поверхности катализатора первичного продукта (этилена) в углеводороды большей молекулярной массы. Повышение давления синтез-газа приводит к снижению парциального давления этилена, что благоприятствует росту цепи за счет введения одного углерода по реакции (18) [118а].

8.4.3. ОБРАЗОВАНИЕ СПИРТОВ

Карбонильные кластеры родия, платины и иридия, закрепленные на MgO, La_2O_3 и ZrO_2, способствуют превращению смесей H_2 и CO в метанол с селективностью 65—98% [122, 122а]. При этом в качестве побочных продуктов получаются метан, этанол и углекислый газ. Селективность родиевых кластеров обусловлена более низкой энергией активации реакции образования метанола (58,5±4 кДж/моль) по сравнению с 113±±8 кДж/моль для реакций образования метана, этанола и углеводородов C_2—C_4 [122]. При адсорбции карбонильных кластеров Rh_4—Rh_{13} на SiO_2, содержащем либо ZrO_2, либо TiO_2, получаются катализаторы, в присутствии которых главным продуктом является этанол. ZrO_2 и TiO_2 снижают энергию активации реакции образования этанола до 67 кДж/моль. Полагают, что оксиды действуют через свои центры, которые, во-первых,

препятствуют высокой агрегации закрепленных частиц родия и, во-вторых, способствуют как расщеплению связи С—О, так и внедрению СО в связь родий—углерод с образованием ацильного предшественника этанола [123]. SiO_2, ZrO_2 и цеолиты NaY, обработанные M^+ нафталид$^-$ ($M^+ = Li^+$, Na^+ или K^+) для устранения кислотности поверхности, использовали в качестве носителей для $[Rh_4(CO)_{12}]$. Полученные катализаторы способствуют превращению смесей СО и H_2 в метанол с селективно-

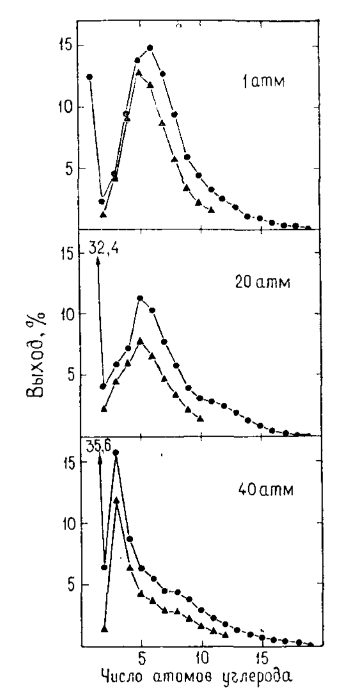


Рис. 3. Распределение продуктов синтеза Фишера — Тропша.

В качестве предшественника катализатора используется $\{Si\}-(CH_2)_3NH_3^+[FeCo_3(CO)_{12}]^-$, давлеине смеси $CO+H_2$ (1 : 2) равно 1, 20 и 40 атм; ● общий выход углеводородов, ▲ выход олефинов [118а].

стью выше 90%, тогда как в присутствии $[Rh_4(CO)_{12}]$, закрепленного на основных оксидах, например MgO, получается метан [123а].

8.5. Реакция конверсии водяного газа

В большинстве промышленных процессов для получения водорода из углеводородов образуется смесь СО и H_2 либо риформингом с водяным паром, либо частичным окислением. Затем, чтобы увеличить выход водорода, проводят так называемую реакцию конверсии водяного газа [реакция (3)]. Обычно это делают в две стадии:

1. Обработка при 350—450 °C на хромовом катализаторе приводит к быстрому превращению основного количества CO.

2. Затем используют второй, цинк-медный катализатор при 200—300 °C. В его присутствии температурное равновесие (3) более способствует полному превращению смеси.

Комплекс $[Rh_6(CO)_{16}]$, адсорбированный на SiO_2, Al_2O_3 или оксиде магния, при нагревании взаимодействует с гидроксильными группами поверхности [124—126а]:

$[Rh_6(CO)_{16}]$ + 6 M—OH ⟶ 3 [(OC)(OC)Rh(O–M)(μ-O–M)Rh(CO)(CO)(O–M)] (20)

(M = Si, Al, Mg)

При обработке либо водородом при 100 °C, либо избытком воды происходит межмолекулярная перегруппировка, приводящая к продукту 7, который при последующей обработке кислородом дает соединение 8 [реакция (21)]. Продукт 8, реагируя с CO, сначала образует соединение 9, которое при 200 °C вновь приводит к соединению 7 и CO_2 [реакция (22)]. В результате этих превращений образуется катализатор реакции конверсии водя-

7 $\xrightarrow{O_2}$ 8 + CO_2 (21)

8 $\xrightarrow{CO}$ 9 $\xrightarrow[200\,°C]{CO}$ 7 (22)

ного газа, механизм действия которого представлен на схеме 3. Оба цикла схемы 3 протекают легко на Al_2O_3 и оксиде магния [124]; на SiO_2 нижний цикл протекает труднее [125]. Переход

от верхнего к нижнему циклу фактически соответствует переходу от высокодиспергированных карбонильных производных родия(I) к частицам металлического родия, связанного с линейными или мостиковыми карбонильными группами. Если образуются частицы металла, то нижний цикл может повторяться несколько раз без заметного изменения структуры активных центров.

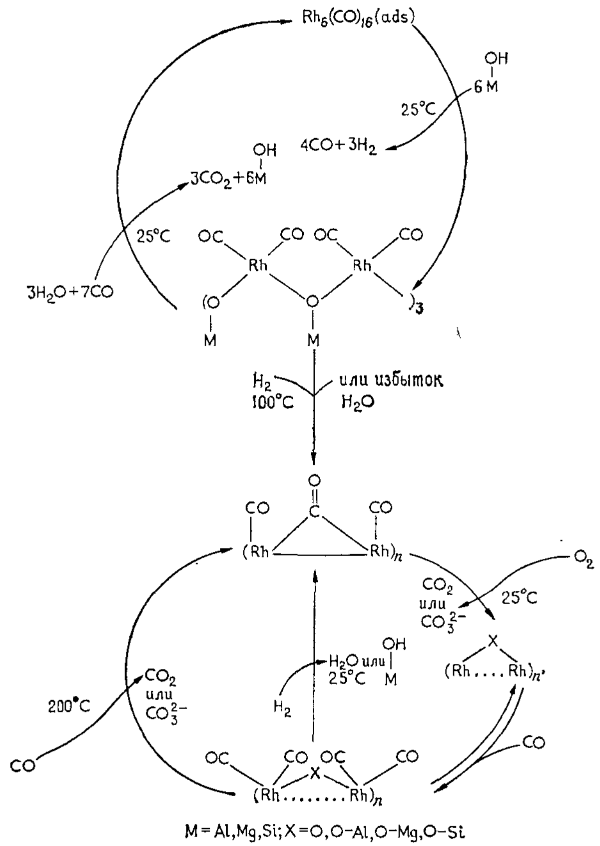


Схема 3

При комнатной температуре $[Os_3(CO)_{12}]$, $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ и $[Os_6(CO)_{18}]$ слабо связаны с SiO_2 и Al_2O_3 [113, 114, 126—130]. При нагревании до 150 °C протекает окислительное присоединение групп M—OH (M=Si, Al) по связям Os—Os с образованием $[Os_3H(CO)_{10}(OM)]$; последний в свою очередь реагирует с моноксидом углерода и водой, давая $[H_2Os_3(CO)_{10}]$,

группы М—ОН поверхности и CO_2, таким образом катализируя реакцию конверсии водяного газа. Если при этом присутствует водород, то скорее происходит синтез углеводородов по Фишеру — Тропшу, чем реакция конверсии водяного газа. Карбонильные кластеры осмия и рутения, связанные с полистиролом через связи металл—углерод [131], а также $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Ir(en)_2(NH_3)_2]^{3+}$, закрепленные на фоязите 13—X [131а], изучали в качестве катализаторов реакции конверсии водяного газа. Закрепленный на цеолите Y комплекс $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, активированный смесью воды и моноксида углерода, превращается в активный низкотемпературный катализатор реакции конверсии водяного газа [131б, 131в]. Ниже 400 К основным продуктом превращения рутения является $[Ru(NH_3)_5(CO)]^{2+}$, при более высоких температурах в атмосфере СО получается трис(карбонил)рутений(I), тогда как в присутствии воды предпочтительно образуется бис(карбонил)рутений(I) [131г].

Комплекс $[Rh(P\text{-}изо\text{-}Pr_3)_2H_2(O_2COH)]$, закрепленный по реакции обмена на фосфинированном оксиде кремния, содержащем группы $\{Si\}—(CH_2)_3PPh$, оказался активным катализатором гидрирования метилового эфира коричной кислоты при использовании смеси СО и воды в качестве источника водорода [131д]. Этот катализатор можно использовать повторно. При этом его активность несколько уменьшается. Аналог, закрепленный на полистироле, повторно использовать нельзя из-за выщелачивания родия.

8.6. Алкоксикарбонилирование олефинов

В присутствии закрепленного на фосфинированных полимерах катализатора $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ протекает этоксикарбонилирование пентена-1 в смеси этанол : ТГФ (1 : 1) при давлении моноксида 26,6 атм

$$C_3H_7CH{=}CH_2 + CO + EtOH \xrightarrow{\text{катализатор}} C_4H_9CH_2COOEt \qquad (23)$$

Селективность в отношении образования этилгексаноата у этих закрепленных катализаторов была выше, чем у гомогенного аналога [132].

8.7. Получение изоцианатов карбонилированием нитросоединений и азидов

Ароматические нитросоединения реагируют с СО в присутствии палладиевых катализаторов, образуя соответствующие изоцианаты:

$$ArNO_2 + 3CO \longrightarrow ArNCO + 2CO_2 \qquad (24)$$

Эта необычная реакция представляет интерес, так как диизоцианаты используются для получения полиуретановых пен и эластомеров. Закрепленный на оксиде алюминия $[Pd_2Mo_2Cp_2(CO)_6(PPh_3)_2]$ сравнивали с хорошо известным катализатором $PdCl_2$/пиридин/MoO_3 [133], который трудно использовать повторно, поскольку после реакции металлокомплексы целиком находятся в растворе. Закрепленный биметаллический комплекс легко регенерируется и преодолевает обычное противоречие между активностью и селективностью (селективность определяется как отношение израсходованного нитробензола к нитробензолу, превращенному в фенилизоцианат) [134]. Описан катализатор, более близкий к гомогенной системе $PdCl_2$/пиридин/MoO_3, в котором пиридиновые функциональные группы внедрены в полимер [135, 135а].

Связанный со стеклом $[RhCl(CO)\{Ph_2PCH_2CH_2Si(OEt)_3\}_2]$ катализирует карбонилирование ароматических азидов до изоцианатов [136]:

$$EtOC(=O)-C_6H_4-N_3 + CO \xrightarrow{Rh^I} EtOC(=O)-C_6H_4-NCO + N_2 \qquad (25)$$

8.8. Синтез альдегидов и кетонов

Для удобства читателя некоторые реакции синтеза альдегидов и кетонов собраны вместе в этом разделе, несмотря на то что не во всех из них используется моноксид углерода.

Амберлист А-26, обработанный $K^+[FeH(CO)_4]^-$, полученным из КОН и пентакарбонила железа по реакции (26), превращает алкилгалогениды в альдегиды по реакции (27) [137]. Эта реакция включает как карбонилирование, так и дегалогенирование. Было показано, что тот же самый катализатор эффективен в чистой реакции дегалогенирования [реакция (28)].

$$Ⓟ-C_6H_4-CH_2N^+Me_3Cl^- + K^+[FeH(CO)_4]^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (Ⓟ-C_6H_4-CH_2NMe_3)^+[Fe(CO)_4]^- + KCl \qquad (26)$$

$$RX \xrightarrow[\text{ТГФ, кипячение}]{(Ⓟ-C_6H_4-CH_2NMe_3)^+[FeH(CO)_4]^-} RCHO \qquad (27)$$

$$PhCOCH_2Br \xrightarrow[\text{ТГФ, комнатная температура, 5ч}]{(Ⓟ-C_6H_4-CH_2NMe_3)^+[FeH(CO)_4]^-} PhCOCH_3 \qquad (28)$$

Закрепленный на фосфинированном сшитом полистироле родий(I), $[(Ⓟ-PPh_2)_2RhCl(CO)]$, способствует селективному при-

соединению алкиллития к ацилхлоридам с образованием кетонов **в присутствии** функциональных циано-, альдегидо- и эфирных групп [138]. Полимерный родиевый комплекс является первым примером образования закрепленного алкилродиевого(I) комплекса после обработки литиевым реагентом при низких температурах. После присоединения хлористой кислоты происходит окислительное присоединение, так что при нагревании по реакции восстановительного отщепления образуется кетон и регенерируется исходный закрепленный комплекс (схема 4).

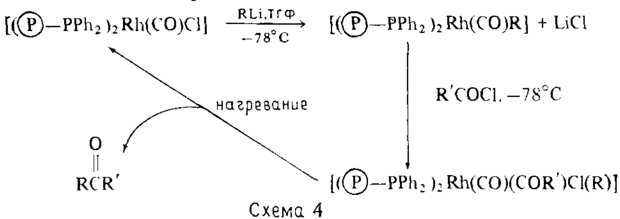


Схема 4

Реакция $AlCl_3$ с сульфированным полистиролом дает [Ⓟ—SO_2OAlCl_2] — «металлоорганическую сверхкислоту», которую можно использовать как нерастворимый катализатор Фриделя — Крафтса, а также в качестве катализатора крекинга и изомеризации нормальных алканов [139]. Изучение закрепленного на полистироле трикарбонила молибдена, полученного по реакции (29), в алкилировании по Фриделю — Крафтсу и ацилировании производных бензола показало, что, хотя этот катализатор менее активен, чем его гомогенный аналог $[Mo(PhCH_3)\cdot(CO)_3]$, его селективность по отношению к *пара*-замещению выше и его можно использовать несколько раз. Выщелачивания металла не было обнаружено [140].

$$[Mo(CO)_6] + Ⓟ\text{—}C_6H_5 \xrightarrow[\text{кипячение, 3 ч}]{\text{гептан}} [Ⓟ\text{—}C_6H_5\text{—}Mo(CO)_3] + 3\,CO \qquad (29)$$

8.9. Замещение карбонильных лигандов в карбонилах металлов

В пентакарбониле железа и замещенных карбонилах железа происходит замещение их карбонильных лигандов изоцианидами в относительно мягких условиях при наличии катализаторов на основе родия(I):

$$[Fe(CO)_4(\text{малеиновый ангидрид})] + \text{трет-}BuNC \xrightarrow[n=1-3]{Rh(I)}$$

$$\longrightarrow [Fe(CO)_{4-n}(\text{трет-}BuNC)_n(\text{малеиновый ангидрид})] \qquad (30)$$

Использование закрепленного на фосфинированном полистироле катализатора, $[RhCl(PPh_3)_3]$, предварительно экстрагированного в сокслете для полного удаления незакрепленного родия(I), позволило избежать трудностей, сопряженных с разделением комплексов железа и родия в конце реакции [141].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Falbe J.*, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin, 1970.
2. *Falbe J.* (Ed.), New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
2a. *King D. L., Cusumano J. A., Garten R. L.*, Cat. Rev. Sci. Eng., 1981, vol. 23, p. 233.
2б. *Evans J.*, Chem. Soc. Rev., 1981, vol. 10, p. 159.
3. *Thompson D. T.*, in: Catalysis and Chemical Processes (Ed. by R. Pearce, W. R. Patterson), Blackie and Son, Glasgow, 1981, Chapter 8.
4. *Parshall G. W.*, Homogeneous Catalysis, John Wiley and Sons, New York, 1980, Chapter 5.
4a. *Davidson P. J., Hignett R. R., Thompson D. T.*, in: Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., 1977, vol. 1, p. 369.
4б. *Sheldon R. A.*, Chemicals from Synthesis Gas, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1983.
4в. *Keim W.* (Ed.), Catalysis in C_1 Chemistry, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1983.
5. *Cornils B.*, Chapter 1 in ref. 2.
6. *Masters C.*, Homogeneous Transition-Metal Catalysis, Chapman and Hall, London, 1981; a) p. 102—135; б) p. 227—239. (*Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. Пер. с англ. — М.: Мир, 1983.)
7. *Loeffler C. E., Strautzenberger L., Unruh J. D.*, in: Encyclopaedia of Chemical Processing and Design (Ed. by J. J. McKetta, W. A., Cunningham), Marcel Dekker, 1977, vol. 5, p. 358.
8. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, Proc. 2nd North American Meeting of the Catalysis Society, Houston, Texas, 1971, p. 16—18.
9. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, Proc. 5th Int. Congr. Catal. (Catalysis, Vol. 1, Ed. by Hightower J. H.), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 465.
10. *Haag W. O., Whitehurst D. D., пат.* США 4098727 (1978); Chem. Abs., 1979, vol. 91, 19901.
11. *Slaugh L. H., Mullineaux R. D.*, J. Organometal. Chem., 1968, vol. 13, p. 469.
12. *Jurewicz A. T., Rollmann L. D., Whitehurst D. D.*, Adv. Chem. Ser., 1974, vol. 132, p. 240.
13. *Heil B., Markó L.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1968, vol. 55, p. 107; Chem. Abs., 1968, vol. 68, 77430.
14. *Markó L.*, Proc. Chem. Soc., 1962, p. 67.
15. *Moffat A. J.*, J. Catal., 1970, vol. 18, p. 193.
16. *Moffat A. J.*, J. Catal., 1970, vol. 19, p. 322.
17. *Hartley F. R., McCaffrey D. J. A., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 206, p. 347.
18. *Гупта А. и др.* — В кн.: Металлоорганические полимеры. Пер. с англ./ Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.
19. *Tang S. C., Paxson T. E., Kim L.*, J. Mol. Catal., 1980, vol. 9, p. 313.
20. *Gubitosa G., Boldt M., Brintzinger H. H.*, J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, p. 5174.

21. *Gubitosa G., Brintzinger H. H.*, Colloq. Int. CNRS, 1978, vol. 281, p. 173; Chem. Abs., 1979, vol. 91, 17442.
21a. *Verdet L., Stille J. K.*, Organometallics, 1982, vol. 1, p. 380.
22. *Cornely W., Fell B.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 89.
23. *Boucher L. J., Oswald A. A., Murrell L. L.*, Prepr. Div. Petr. Chem., Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 19, p. 162; Chem. Abs., 1975, vol. 83, 198255.
24. *Semikolenov V. A., Moroz B. L., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1981, vol. 18, p. 341.
24a. *Fu H., Luo Y., Yang Z., Wang Y., Wu N., Zhang A.*, Youji Huaxue, 1981, vol. 6, p. 421; Chem. Abs., 1982, vol. 96, 85009.
25. *Evans G. O., Pittman C. U., McMillan R., Beach R. T., Jones R.*, J. Organometal. Chem., 1974, vol. 67, p. 295.
26. *Ichikawa M.*, J. Catal., 1979, vol. 56, p. 127.
27. *Ichikawa M.*, J. Catal., 1979, vol. 59, p. 67.
28. *Hartwell G. E., Garrou P. E.*, пат. США 4144191 (1979); Chem. Abs., 1979, vol. 90, 203478.
29. Dow Chemical Co., японск. пат. 80109447 (1980); Chem. Abs., 1981, vol. 94, 53632.
30. *Hartwell G. E., Garrou P. E.*, бразильск. пат. 7901172 (1980); Chem. Abs., 1981, vol. 94, 139208.
31. *Rony P. R., Roth J. F.*, J. Mol. Catal., 1975, vol. 1, p. 13.
31a. *Moroz B. L., Semikolenov V. A., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, p. 1286.
32. *Allum K. G., Hancock R. D., McKenzie S., Pitkethly R. C.*, Proc. 5th Int. Cong. Catal. (Catalysis, Vol. 1, Ed. by J. H. Hightower), North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 477.
33. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 363.
34. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1982, vol. 20, p. 2395.
35. *Pittman C. U., Hanes R.*, Ann. New York Acad Sci., 1974, vol. 239, p. 76.
36. *Pittman C. U., Hirao A., Jones C., Hanes R. M., Ng Q.*, Ann. New York Acad. Sci., 1977, vol. 295, p. 15.
37. *Pittman C. U., Honnick W. D.*, J. Org. Chem., 1980, vol. 45, p. 2132.
38. *Pittman C. U., Honnick W. D., Yang J. J.*, J. Org. Chem., 1980, vol. 45, p. 684.
39. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1742.
40. *Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 3133.
41. *Sanger A. R.*, Preprints of 5th Canadian Symposium on Catalysis, Calgary, 1977, p. 281; Chem. Abs., 1978, vol. 89, 179250.
42. *Sanger A. R., Schallig L. R.*, J. Mol. Catal., 1977, vol. 3, p. 101.
43. *Ланг У. и др.* — В кн.: Металлоорганические полимеры. Пер. с англ./Под ред. Ч. Карраера, Дж. Шитса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.
44. *Lang W. H., Jurewicz A. T., Haag W. O., Whitehurst D. D., Rollman L. D.*, J. Organometal. Chem., 1977, vol. 134, p. 85.
45. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Catal., 1976, vol. 43, p. 322.
46. *Pittman C. U., Jacobson S. E., Hanes R. M., Smith L. R., Wilemon G.*, 7th Int. Conf. Organometal. Chem., Venice, 1975, p. 187.
47. *Pittman C. U., Hanes R. M.*, J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 5402.
48. *Matsumoto M., Tamura M.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 195.
49. *Matsumoto M., Tamura M.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 209.
50. *Matsumoto M., Tamura M.*, пат. Соед. Королев. (Appl.) 2056874A (1980).
51. *Matsumoto M., Tamura M.*, пат. Соед. Королев. (Appl.) 2014138A (1980).
52. *Pittman C. U., Hirao A.*, J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 640.
53. *Pittman C. U., Lin C.-C.*, J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 4928.

54. *Bayer E., Schurig V.*, Angew. Chem. Int. Ed., 1975, vol. 14, p. 493.
55. *Schurig V., Bayer E.*, ChemTech, 1976, vol. 6, p. 212.
56. *Farrell M. O.*, Diss. Abs., 1978, vol. B39, p. 1754.
57. *Hancock R. D., Howell I. V., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by B. Delmon, G. Jannes), Elsevier, 1975, p. 361.
58. *Wieserman L. F.*, Diss. Abs., 1982, vol. B42, p. 3253.
58a. *Jiao F., Xie W., Ma Z., Yin Y., Yang Z.*, Ranliao Huaxue Xuebao, 1981, vol. 9, p. 47; Chem. Abs., 1982, vol. 96, 52483.
58б. *Luchetti A., Hercules D. M.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 16, p. 95.
59. *Panster P., Bender W., Kleinschmit P.*, пат. ФРГ 2834691 (1980); Chem. Abs., 1980, vol. 93, 32413.
60. *Jurewicz A. T., Rollmann L. D., Whitehurst D. D.*, Adv. Chem. Ser., 1974, vol. 132, p. 240.
60a. *Smith R. T., Ungar R. K., Baird M. C.*, Trans. Met. Chem., 1982, vol. 7, p. 288.
61. *Hirai H., Komatouzaki S., Hamasaki S., Toshima N.*, Nippon Kagaku Kaishi, 1982, p. 316; Chem. Abs., 1982, vol. 96, 199018.
62. *Sekiya A., Stille J. K.*, J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 5096.
63. *Krause H., Mix H.*, пат. ГДР 133199 (1978); Chem. Abs., 1979, vol. 91, 63336.
64. *Bortinger A.*, Diss. Abs., 1977, vol. 38, p. 1714.
65. *Pittman C. U., Hirao A., Ng J. J. Y. Q., Hanes R., Lin C.-C.*, Preprints Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 1977, vol. 22, p. 1196.
66. *Pittman C. U., Quoc N., Hirao A., Honnick W., Hanes R.*, Colloq. Int. CNRS, 1977, vol. 281, p. 49; Chem. Abs., 1980, vol. 92, 136004.
67. *Fritschel S. J., Ackerman J. J. H., Keyser T., Stille J. K.*, J. Org. Chem., 1979, vol. 44, p. 3152.
68. *Stille J. K.*, 27th Int. Macromol. Symp. (Ed. by H. Benoit, P. Rempp), Pergamon, Oxford, 1982, p. 99.
69. *Pittman C. U., Kawabata Y., Flowers L. I.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, p. 473.
70. *Lau C.-P.*, Diss. Abs., 1978, vol. B38, p. 4804.
71. *Pittman C. U., Wilemon G.*, J. Org. Chem., 1981, vol. 46, p. 1901.
72. *Jackson P. F., Johnson B. F. G., Lewis J., Ganzerla R., Lenarda M., Graziani M.*, J. Organometal. Chem., 1980, vol. 190, p. C1.
73. *Mason T., Grote D., Trivedi B.*, Catalysis in Organic Synthesis (Ed. by G. V. Smith), Academic Press, New York, 1977, p. 165.
74. *Love R. F., Kerr E. R., Knifton J. F.*, пат. США 4147730 (1979); Chem. Abs., 1979, vol. 91, 38926.
75. *Ragg P. L.*, пат. Соед. Королев. 1249033 (1971).
76. *Forster D.*, Adv. Organometal. Chem., 1979, vol. 17, p. 255.
77. *Paulik F. E., Roth J. F.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1968, p. 1578.
78. *Roth J. F., Craddock J. H., Hershman A., Paulik F. E.*, ChemTech, 1971, p. 600.
79. *Scurrell M. S.*, Platinum Metals Review, 1977, vol. 21, p. 92.
80. *Jarrell M. S., Gates B. C.*, J. Catal., 1975, vol. 40, p. 255.
81. *Franks S., Hartley F. R., Chipperfield J. R.*, Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 3238.
82. *Webber K. M., Gates B. C., Drenth* W., J. Mol. Catal., 1977, vol. 3, p. 1.
83. *Gates B. C.*, in: Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes (Ed. by R. Prins, G. C. A. Schuit), Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands, 1980, p. 437.
84. *Webber K. M., Gates B. C., Drenth W.*, J. Catal., 1977, vol. 47, p. 269.
85. *Drago R. S., Nyberg E. D., A'mma A. E., Zombeck A.*, Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 641.
86. *Schultz R. G., Montgomery P. D.*, J. Catal., 1969, vol. 13, p. 105.

87. *Schultz R. G., Montgomery P. D.*, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 1972, vol. 17, p. B13.
88. *Robinson K. K., Hershman A., Craddock J. H., Roth J. F.*, J. Catal., 1972, vol. 27, p. 389.
89. См. [79].
90. *Krzywicki A., Pannetier G.*, Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 1093.
91. *Scurrell M. S.*, J. Res. Inst. Catal. (Japan), 1977, vol. 25, p. 189.
92. *Нефедов Б. К., Сергеева Н. С., Зуева Т. В., Шуйкина Е. М., Эйдус Я. Т.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 582.
93. *Scurrell M. S., Howe R. F.*, J. Mol. Catal., 1980, vol. 7, p. 535.
94. *Scurrell M. S.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 10, p. 57.
94а. *Andersson S. L. T., Scurrell M. S.*, J. Catal., 1981, vol. 71, p. 233.
94б. *Conesa J. C., Sainz M. T., Soria J., Munuera G., Rives-Arnau V., Munoz A.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 17, p. 231.
95. *Sabatier P., Senderens J. B.*, Hebd. Seances Acad. Sci., 1902, vol. 134, p. 514.
96. *Fischer F., Tropsch H.*, Brennst. Chem., 1923, vol. 4, p. 276.
97. *Fischer F., Tropsch H.*, герман. пат. 484337 (1925).
97а. *Dry M. E., Hoogendoorn J. C.*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1981, vol. 23, p. 265.
98. *Henrici-Olivé G., Olivé S.*, Angew. Chem. Int. Ed., 1976, vol. 15, p. 136.
99. *Vannice M. A.*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1976, vol. 14, p. 153.
100. *Wender I.*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1976, vol. 14, p. 97.
101. *Frohning C. D.*, in: New Syntheses with Carbon Monoxide (Ed. by J. Falbe), Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 309.
101а. *Ponec V.*, in: Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., 1982, vol. 5, p. 48.
102. *Masters C.*, Adv. Organometal. Chem., 1979, vol. 17, p. 61.
103. *Nakamura R., Bowman R. G., Burwell R. L.*, J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 673.
104. *Bowman R. G., Burwell R. L.*, J. Catal., 1980, vol. 63, p. 463.
105. *Ballivet-Tkatchenko D., Chau N. D., Mozzanega H., Roux M. C., Tkatchenko I.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, vol. 152, p. 187.
106. *Лапидус А. Л., Крылова А. Ю., Кондратьев Л. Т.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 9, с. 1432.
107. *Лапидус А. Л., Крылова А. Ю., Кондратьев Л. Т.* — Нефтехимия, 1981, т. 21, № 3, с. 397.
107а. *Lazar K., Schay Z., Guczi L.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 17, p. 205.
108. *Vanhoue D., Makambo P., Blanchard M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, p. 605.
109. *Deeba M., Scott J. P., Barth R., Gates B. C.*, J. Catal., 1981, vol. 71, p. 373.
110. *Kuznetsov V. L., Bell A. T., Yermakov Yu. I.*, J. Catal., 1980, vol. 65, p. 374.
111. *Robertson J., Webb G.*, Proc. Roy. Soc. (London), 1974, vol. A341, p. 383.
112. *Goodwin J. G., Nacoache C.*, J. Mol. Catal., 1982, vol. 14, p. 259.
113. *Smith A. K., Theolier A., Basset J. M., Ugo R., Commereuc D., Chauvin Y.*, J. Am. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 2590.
114. *Psaro P., Ugo R., Zanderighi G. M., Besson B., Smith A. K., Basset J. M.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 213, p. 215.
115. *Vollhardt K. P. C., Perkins P.*, пат. США (Appl.) 39986 (1979); Chem. Abs., 1981, vol. 94, 128169.
116. *Perkins P., Vollhardt K. P. C.*, J. Am. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 3985.
117. *Benner L. S., Perkins P., Vollhardt K. P. C.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, vol. 152, p. 165.
118. *Hugues F., Smith A. K., Taarit Y. B., Basset J. M., Commereuc D., Chauvin Y.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, p. 68.
118а. *Hemmerich R., Keim W., Roeper M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, p. 428.

119. *Hugues F., Besson B., Basset J. M.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, p. 719.
120. *Hugues F., Bussiere P., Basset J. M., Commereuc D., Chauvin Y., Bonneviot L., Oliver D.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1981, vol. 7A, p. 418.
121. *Hugues F., Besson B., Bussiere P., Dalmon J.-A., Leconte M., Basset J. M., Chauvin Y,. Commereuc D.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1982, vol. 192, p. 255.
122. *Ichikawa M., Shikakura K.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1981, vol. 7B, p. 925.
122a. *Ichikawa M.*, ChemTech, 1982, vol. 12, p. 674.
123. *Ichikawa M., Sekizawa K., Shikakura K., Kawai M.*, J. Mol. Catal., 1981, vol. 11, p. 167.
123a. *Dirkse H. A., Lednor P. W., Versloot P. C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, p. 814.
124. *Smith A. K., Hugues F., Theolier A., Basset J. M., Ugo R., Zanderighi G. M., Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F.*, Inorg. Chem., 1979, vol. 18, p. 3104.
125. *Bilhou J. L., Bilhou-Bougnol V., Graydon W. F., Smith A. K., Zanderighi G. M., Basset J. M., Ugo R.*, J. Organometal. Chem., 1978, vol. 153, p. 73.
126. *Ugo R., Psaro R., Zanderighi G. M., Basset J. M., Theolier A., Smith A. K.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui), Plenum Press, New York, 1979, vol. 3, p. 579.
126a. *Basset J. M., Besson B., Choplin A., Theolier A.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1982, vol. A308, p. 115.
127. *Watson P. L., Schrader G. L.*, J. Mol. Catal., 1980, vol. 9, p. 129.
128. *Besson B., Morawek B., Smith A. K., Basset J. M., Psaro R., Fusi A., Ugo R.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, p. 569.
129. *Smith A. K., Besson B., Basset J. M., Psaro R., Fusi A., Ugo R.*, J. Organometal. Chem., 1980, vol. 192, p. C31.
130. *Hunt D. J., Jackson S. D., Moyes R. B., Wells P. B., Whyman R.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1982, vol. 85.
131. *Bhaduri S., Khwaja H., Sharma K. R.*, Indian J. Chem., 1982, vol. 21A, p. 155.
131a. *Ganzerla R., et al.*, J. Organometal. Chem., 1983, vol. 244, p. 183.
131б. *Verdonck J. J., Jacobs P. A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, p. 18.
131в. *Verdonck J. J., Schoonheydt R. A., Jacobs P. A.*, in: Catalysis (Ed. by T. Seiyama, K. Tanabe), Elsevier, Amsterdam, 1980, part B, p. 911.
131г. *Verdonck J. J., et al.*, J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, p. 683.
131д. *Okano T., et al.*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, vol. 55, p. 2675.
132. *Pittman C. U., Ng Q. Y.*, пат. США 4258206 (1981); Chem. Abs., 1981, vol. 94, 208332.
133. *McClure J. D., Conklin G. W.*, пат. ФРГ 2165355 (1972); Chem. Abs., 1972, vol. 77, 114022.
134. *Braunstein R., et al.*, Organometallics, 1982, vol. 1, p. 1236.
135. *Yamahara T., Usui M.*, пат. США 3925436 (1975).
135a. *Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1001.
136. *Schwetlick K., et al.*, Proc. Symp. Rhodium in Homog. Catal., Veszprem, Hungary, 1978, p. 14; Chem. Abs., 1979, vol. 90, 61803.
137. *Cainelli G., et al.*, J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 1598.
138. *Pittman C. U., Hanes R. M.*, J. Org. Chem., 1977, vol. 42, p. 1194.
139. *Magnotta V. L., Gates B. C., Schuit G. C. A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 342.
140. *Tsonis C. P., Farona M. F.*, J. Organometal. Chem., 1976, vol. 114, p. 293.
141. *Albers M. O., Coville N. J., Nicolaides C. P., Webber R. A.*, J. Organometal. Chem., 1981, vol. 217, p. 247.

Глава 9

ДИМЕРИЗАЦИЯ, ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ

В этой главе мы будем иметь дело с реакциями олефинов и ацетиленов в отсутствие дополнительных реагентов. В первых разделах речь пойдет о димеризации, олигомеризации и полимеризации, т. е. о реакциях, в каждой из которых возникают новые углерод-углеродные связи и необходимо участие катализатора. Именно эти реакции, особенно полимеризация, относятся к числу важнейших промышленных процессов, что и стимулировало широкие исследования в этой области для поиска новых и более совершенных катализаторов. Мы не будем пытаться дать здесь подробное описание развития этих исследований и остановимся только в общих чертах на последних достижениях, а соответствующей библиографией читатель может воспользоваться как введением к изложению результатов работ, опубликованных в последние годы.

Метатезис олефинов представляет собой замечательный пример реакции расщепления и образования углерод-углеродной связи, хотя в этой реакции закрепленные металлокомплексные катализаторы применялись реже, чем сложные нанесенные оксиды. Последняя часть главы посвящена изомеризации олефинов — важному и широко распространенному процессу. В одних случаях эту реакцию осуществляют для получения целевого продукта, в других она сопутствует основному процессу, например гидроформилированию. Обсуждены последние исследования изомеризации квадрициклана и норборнадиена — системы, которая может найти применение в запасании солнечной энергии. В конце главы рассмотрены два примера использования закрепленных катализаторов для промотирования процесса кросс-сочетания реагентов Гриньяра, поскольку эти реакции включают образование углерод-углеродной связи.

9.1. Димеризация олефинов

Димеризация олефинов представляет собой одну из простейших и наиболее изученных реакций олигомеризации. Хотя димеризация этилена хорошо изучена, она не имеет большого промышленного значения, поскольку образующиеся бутены, как

правило, дешевле, чем сам этилен [1а]. Однако димеризация пропилена — важный способ превращения недорогого сырья в столь ценные продукты C_6, как диметилбутены. В димеризации олефинов обычно используют закрепленные катализаторы на основе никеля и палладия. В качестве примера можно привести комплексы [Ni(acac)$_2$] — Et_2AlCl — PPh_3, [Ni(cod)$_2$] — Et_2AlCl или [Ni(CO)$_4$] — $EtAl_2Cl_3$ — PPh_3, закрепленные на оксидах алюминия или кремния [2], полимерах с 4-винилпиридиновыми привитыми боковыми цепями [3, 3а, 4], аминофосфинах типа полимера **1** (R=Me, Bu, Rh и CH_2Ph) [15] и фосфинированных полистиролах [6].

Ⓟ—C_6H_4—CH_2O—C_6H_4—N(R)PPh_2

1

Ряд катализаторов получили окислительным присоединением комплексов нуль-валентного никеля к галогенозамещенным полистиролам [7—9]:

$$Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—X} + [Ni(PPh_3)_4] \longrightarrow [Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}Ni(PPh_3)_2X] + 2PPh_3 \quad (1)$$

(X = Br, I)

Катализаторы нужно активировать действием $BF_3 \cdot Et_2O$ и воды; после этого они столь же активны в димеризации этилена и пропилена, как и их гомогенные аналоги. Растворитель играет одновременно две роли: он вызывает набухание полимера и действует как лиганд, конкурирующий за координационное место у Ni(II). Наиболее эффективным растворителем из ряда изученных (*н*-гексан, бензол, дихлорметан, диэтиловый эфир) оказался *н*-гексан.

Полагают, что тонкий механизм димеризации на этих никелевых катализаторах очень сходен с механизмом действия их гомогенных аналогов. Каталитически активная частица, по-видимому, представляет собой плоскоквадратный комплекс никеля со следующими лигандами: гидридный или алкильный лиганд, фосфиновая или аминная группа, за счет которой осуществляется связь с подложкой, электроотрицательный лиганд X и олефин. Группой X может быть галогенид или комплекс алюминия типа $R_2Al_2Cl_3$, связанный с никелем через хлоридный мостик; эти лиганды снижают заряд на никеле. Первая, кинетически контролируемая стадия реакции (2) приводит сначала к н-пропилникелевому производному, которое перегруппировывается в термодинамически более устойчивое производное изопропилникель. Такая же альтернатива существует и на второй стадии внедрения (схема 1) [10]. На направление реакции суще-

ственно влияет природа фосфиновых и аминных групп носителя. Если первая стадия приводит к соотношению линейный алкил/ /разветвленный алкил, равному 20 : 80, практически независимо

$$R_3P(X)Ni(H)(CH_2{=}CHCH_3) \underset{X = R_2Al_2Cl_3}{\overset{+\ CH_2=CHCH_3}{\rightleftharpoons}} R_3P(X)Ni(CH_2CH_2CH_3)(CH_2{=}CHCH_3) \rightleftharpoons R_3P(X)Ni(CH(CH_3)_2)(CH_2{=}CHCH_3) \qquad (2)$$

от природы фосфина, то вторая стадия чувствительна к объему лиганда, причем лиганды с бо́льшими стерическими требованиями способствуют координации Ni⟶C_1.

$Ni{-}H + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow Ni{-}CH_2CH_2CH_3$ (Ni→C_1) ⇄ $Ni{-}CH(CH_3)CH_3$ (Ni→C_2)

$Ni{-}CH_2CH_2CH_3$ + $CH_2{=}CHCH_3$ → $Ni{-}CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ (Ni→C_2) $\xrightarrow{-NiH}$ $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$ — гексен

$Ni{-}CH_2CH_2CH_3$ + $CH_2{=}CHCH_3$ → $Ni{-}CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (Ni→C_1) $\xrightarrow{-NiH}$ $CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ — метилпентен

$Ni{-}CH(CH_3)CH_3$ + $CH_2{=}CHCH_3$ → $Ni{-}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ (Ni→C_2) $\xrightarrow{-NiH}$ $CH_2{=}CHCH_2CH(CH_3)CH_3$, $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)CH_3$ — метилпентен

$Ni{-}CH(CH_3)CH_3$ + $CH_2{=}CHCH_3$ → $Ni{-}CH_2CH(CH_3){-}CH(CH_3)CH_3$ (Ni→C_1) $\xrightarrow{-NiH}$ $CH_2{=}C(CH_3){-}CH(CH_3)CH_3$ — 2,3-диметилбутен

Схема 1. Стадии димеризации пропилена [10].

Закрепленные никелевые катализаторы наряду с димеризацией олефинов используются для содимеризации этилена с пропиленом [11, 12, 12a]. Комплекс $[Pd(ДМСО)_2Cl_2]$ на силикагеле промотирует димеризацию этилена [13]. В димеризации этилена нанесенный на силикагель $RhCl_3$ эффективнее своего гомогенного аналога в 10^4 раз в расчете на г-атом родия, по-видимому, за счет образования групп $[\{Si\}{-}ORhCl_2]$, прикрепленных к поверхности носителя; кроме того, этот же катализатор промотирует содимеризацию этилена и пропилена [14, 15]. В этих

реакциях скоростьопределяющей стадией является внедрение второй молекулы олефина.

В реакции $[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ с силикагелем или оксидами кремния и алюминия происходит замещение одного η^3-аллильного лиганда с образованием связи никель — кислород [реакция (3)] и закрепление комплекса:

$$[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2] + M\text{—}OH \longrightarrow [M\text{—}ONi(\eta^3\text{-}C_3H_5)] + C_3H_6 \qquad (3)$$

(*М* — оксид кремния или алюминия)

Такие никелевые комплексы, активированные алкилами алюминия типа AlR_nCl_{3-n} (R = Me, Et; *n* = 1, 1,5, 2), катализируют олигомеризацию пропилена преимущественно до димеров [16—19].

9.2. Тримеризация олефинов

Несшитый фосфинированный полистирол, обработанный хлоридом палладия, а затем (для удаления хлоридных лигандов) солями серебра, например $AgBF_4$, $AgPF_6$ или $AgClO_4$, становится активным катализатором сотримеризации и содимеризации этилена и стирола [20]:

$$PhCH{=}CH_2 + C_2H_4 \xrightarrow[CHCl_3]{[(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2PPh_2)_2PdS_2]^{2+}}$$

1 атм → (Ph, Ph) 57% + (Ph, Ph) 34%

5 атм → (Ph) 95% + (Ph) 4% (4)

Активный катализатор в реакции (4) изображен с двумя лигандами *S*. В качестве такого лиганда может выступать либо молекула растворителя, либо олефин. Показано, что частицы этого типа отличает высокая каталитическая активность, поскольку они легко координируют олефины [21—23].

9.3. Олигомеризация и циклоолигомеризация диенов

Комплекс $[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$, закрепленный на оксидах алюминия или кремния, катализирует стереоспецифическую димеризацию бутадиена-1,3 при температурах ниже 0 °С [16]. Карбонил никеля на фосфинированном полистироле, набухший в бензоле,

$$[(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2\text{-}n)_2Ni(CO)_2]$$

катализирует циклоолигомеризацию бутадиена, причем распределение продуктов в этой реакции точно совпадает с наблюдаемым в соответствующей гомогенной системе [24]:

$$[(\text{P})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)_2\text{Ni(CO)}_2]$$ в бензоле, 110–115 °С

0% 64,3%

26,6% 8,9% (5)

Максимальное число оборотов закрепленного катализатора, который можно возвращать в цикл, и гомогенного катализатора, который нельзя использовать повторно, идентично. Однако закрепленный катализатор менее активен, чем гомогенный, хотя эффективность первого при 115 °С и второго при 90 °С одинакова.

Ацетат палладия на дифенилфосфинированном сшитом полистироле промотирует олигомеризацию бутадиена в смешанном растворителе ТГФ—НОАс при 100 °С [25]:

$$[(\text{P})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)_2\text{Pd(OAc)}_2]$$ ТГФ/HOAc, 100 °С (Pd : P = 2 : 1)

OAc 64%; OAc 28%; 5%; OAc 2%; OAc 1% (6)

Как и в соответствующей гомогенной системе, выход продуктов лишь немного меняется при изменении соотношения палладий : фосфор. Катализаторы могут быть возвращены в цикл, поскольку они прочно удерживают палладий. Так, при кипячении бусинок полимера с закрепленным палладием и без него миграции палладия не наблюдалось [25]. Другие палладиевые комплексы, например $PdCl_2$ и $[Pd(PPh_3)_4]$, нанесенные на фосфинированный полистирол, также промотируют реакцию (6), однако в этом случае выщелачивание палладия создает серьезную проблему [26]. Закрепленный на фосфинированном полистироле $[Pd(PPh_3)_4]$ эффективнее незакрепленного комплекса в реакции

+ MeOH $\xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6,\ \text{NaOPh},\ 100\,°\text{C}]{\text{Pd(PPh}_3)_4/\text{фосфинированный полистирол}}$ OMe + OMe (7)

Это связано с тем, что возникающая на активном центре координационная ненасыщенность благодаря закреплению не сопровождается взаимодействием активных центров между собой с образованием неактивных частиц, как в случае гомогенных систем [27—29]. Кроме того, для закрепленных катализаторов скорость реакции можно повысить, увеличивая загрузку катализатора, что не приведет к его дезактивации. Если в димеризации бутадиена в качестве донора протона взять муравьиную кислоту, то ацетат палладия, фиксированный на фосфинированном полистироле, с высокой селективностью (86—87%) катализирует образование октадиена-1,7 [30, 31]:

$$\text{бутадиен} + HCOOH \xrightarrow[\text{ДМФ, 90 °C}]{[(P)\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2)_2Pd(OAc)_2]} \text{октадиен-1,7} + \text{октатриен} + CO_2 \quad (8)$$

Фиксированные на фосфинированном полистироле палладиевые(0) катализаторы использованы для теломеризации бутадиена в присутствии аминов, а также кислородсодержащих соединений [32]. В реакции с вторичными аминами селективно образуются аддукты бутадиена с аминами состава 2 : 1, причем реакционная способность аминов уменьшается по мере увеличения стерических затруднений у азотного центра в ряду морфолин > > пиперидин > Et_2NH > *изо*-Pr_2NH [32]. Первичные амины приводят к аддуктам состава 4 : 1 с селективностью 60—90%. Хотя продукты прямой реакции бис-η^3-аллилов никеля, палладия и платины с SiO_2 и Al_2O_3 не катализируют теломеризацию бутадиена с диэтиламином, активные катализаторы можно получить взаимодействием η^3-аллила палладия и ацетата олова с оксидами металлов или введением на поверхность носителя лигандов типа—CS_2^-, *м*-пиридила, *n*-NCC_6H_4 с последующим закреплением на них палладия [33, 34].

9.4. Олигомеризация ацетиленов

Лишь несколько работ посвящено олигомеризации ацетиленов на закрепленных металлокомплексных катализаторах. Хлорид палладия на полимере (P)—C_6H_4—CH_2PPh_2-*n* катализирует содимеризацию ацетиленов и аллилгалогенидов [реакция (9)], причем полимеризации ацетилена, сопровождающей эту же реакцию в гомогенной системе, в данном случае не наблюдается [35].

$$CH_2{=}CHCH_2X + PhC{\equiv}CR \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CR{=}CPhX + CH_2{=}CHCH_2C(Ph)CRX$$
$$(X = Cl,\ Br;\ R = H,\ Me) \quad (9)$$

Закрепленные дикарбонилы циклопентадиенилкобальта и циклопентадиенилродия катализируют циклотримеризацию этилпропиолата ($CH{\equiv}CCOOEt$) с образованием смеси 1,2,5-трикарбэтоксибензола (17,5% Rh; 2,4% Co) и 1,2,4-трикарбэтоксибензола (52,4% Rh; 18,1% Co), причем катализаторы на полистирольном носителе можно возвращать в цикл лишь с незначительной потерей активности [36].

Трикарбонилмолибден на полистироле (Ⓟ$-C_6H_4-Mo(CO)_3$-*n*)

катализирует [2+2]-циклоприсоединение фенилацетилена [реакция (10)] и дифенилацетилена [реакция (11)] в присутствии CO и без него [37—39]:

$$PhC{\equiv}CH + CO \xrightarrow[34\ атм]{C_6H_6,\ 250\,°C}$$ (10)

7,4%; 16,4%; 4,9%; Ph_3 4,0%; Ph_5 5,2%

$$PhC{\equiv}CPh + CO \xrightarrow[34\ атм]{C_6H_6,\ 250\,°C}$$ (11)

9.5. Полимеризация олефинов

Полимеризация олефинов — крупнейшая отрасль мировой химической промышленности, причем производство полиэтилена занимает в ней ведущее место. Понятно, что поиску и совершенствованию катализаторов полимеризации олефинов посвящено необычно много исследований [16, 40—50]. Поэтому пытаться подробно обсуждать эту область в данной книге было бы просто неуместно. В этом разделе мы кратко обобщим наиболее яркие достижения в изучении полимеризации с участием закрепленных металлокомплексов.

Применение катализаторов совершенно необходимо для того, чтобы получать ценные полимеры. В отсутствие катализаторов реакция или не идет вообще (полимеризация этилена и пропилена), или представляет собой неконтролируемый процесс, протекающий иногда даже со взрывом, причем продукты

такой полимеризации фактически не пригодны ни для каких целей. Итак, катализатор выполняет две функции. Он должен инициировать реакцию и контролировать ее, чтобы привести к полезным конечным продуктам. Такой тонкий контроль для получения полимеров с воспроизводимой стереохимией особенно важен в полимеризации полипропилена, а для полимеризации всех олефинов существенное значение имеет контроль длины полимерной цепи.

Закрепленные металлокомплексные катализаторы образуются при взаимодействии комплексов переходных металлов с носителями, в качестве которых обычно, хотя и не всегда, выступают оксиды типа SiO_2, Al_2O_3, $SiO_2-Al_2O_3$. Хотя во всех промышленных процессах с участием нанесенных катализаторов подложкой служат оксиды металлов и галогениды, в исследованиях все большее внимание уделяется полимерным носителям. В начале раздела мы рассмотрим катализаторы, нанесенные на неорганические оксидные подложки.

9.5.1. ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДАХ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Первый катализатор полимеризации этилена — MoO_3 на оксиде алюминия открыт в начале 50-х годов на фирме «Стандарт ойл» (шт. Индиана, США) [51]. Изучение молибденовых катализаторов на оксидах металлов и полимерных носителях продолжается до сих пор [52, 53]. Первый промышленный процесс разработан фирмой «Филлипс петролеум» приблизительно в то же время, когда были открыты катализаторы Циглера. Катализаторы фирмы «Филлипс» готовят следующим образом. Оксиды SiO_2 или $SiO_2-Al_2O_3$ пропитывают раствором соли хрома или, например, H_2CrO_4, а затем прокаливают на воздухе. Продукт содержит хром, координированный с кислородом и стабилизированный в окислительном состоянии +4 или +2 [54—58]. Предполагаемый механизм полимеризации представлен на схеме 2.

Такие катализаторы обычно не вызывают коррозии и остаются в полимерном продукте. Это их большое преимущество, поскольку удалять катализатор из вязкого раствора полимера очень трудно. Кроме того, эти катализаторы можно использовать в «газофазном процессе», где полиэтилен растет непосредственно на поверхности катализатора в отсутствие растворителя. Процесс ведут при довольно низких давлениях (10—30 атм).

Еще один ряд катализаторов на основе хрома разработан фирмой «Юнион карбайд» [59—63]. К ним относятся сложные органические эфиры хромовой кислоты типа $(Ph_3SiO)_2CrO_2$, которые после взаимодействия с поверхностью оксида кремния и активации алкилами алюминия дают катализаторы полимери-

оксид кремния — CrO_2, t → предшественник катализатора — C_2H_4 → катализатор

Схема 2. Полимеризация этилена на катализаторе CrO_2, нанесенном на оксид кремния [49].

зации этилена. Трисаллилхром и хромоцен реагируют с оксидом кремния, образуя катализаторы, не требующие дополнительной активации:

$$+ C_5H_6 \quad (12)$$

Реакция роста цепи полимера осуществляется путем внедрения этилена по связи хром—гидрид, а не по связи хром—циклопентадиенил, которая сохраняется в ходе полимеризации. С тех пор эти катализаторы изучали многие группы исследователей, в том числе и в последнее время [64—67].

Важнейшими катализаторами полимеризации олефинов являются катализаторы Циглера — Натта на основе трихлорида титана. За их открытие и разработку оба ученых были удостоены Нобелевской премии по химии в 1963 г. Вначале катализаторы имели малые площади поверхности ($\sim$10 м^2/г) и много труда

было затрачено, чтобы найти пути увеличения площади поверхности и, следовательно, активности. Был приготовлен ряд катализаторов путем обработки неорганических оксидов, обычно SiO_2 и Al_2O_3, тетрахлоридом титана с последующей активацией алкилами алюминия [42]. В публикациях [68—76] перечислены некоторые из более поздних данных по характеристике и применению катализаторов на основе галогенидов и алкоксидов титана и ванадия. Фиксация активного металла на оксидной подложке еще больше увеличивала активность. Однако лишь после того, как соединения магния применили в качестве подложки в сочетании с соединениями алюминия как сокатализаторами, удалось достичь активностей, в тысячи раз превосходящих активность первых известных катализаторов этого типа. Вначале использовали оксид и гидроксид магния без добавок или иногда в сочетании с другими оксидами [77—85]. Но действительно активные катализаторы, например катализаторы Циглера, — это галогениды и алкоксиды титана и ванадия, закрепленные на хлориде магния; именно они катализируют образование высокоизотактического полипропилена [86—108]. Еще далеко не ясно, каким образом соединения магния вызывают столь резкое увеличение активности, тем более что аналогичные производные кальция намного менее эффективны. Возможно, активность обусловлена особо благоприятным балансом электронов в образующейся на поверхности промежуточной частице Mg — Cl — Ti. Предпринимались попытки закрепить соединения ванадия на полимерных носителях типа полиэтилена с привитым аллиловым спиртом, однако в результате получили катализатор умеренной активности [109, 110].

К середине 60-х годов стало очевидным, что истинные катализаторы — это титанорганические производные, образующиеся в реакции соединений титана с алкилами алюминия [111—113]. Так был найден путь к разработке ряда новых катализаторов. Тетрааллил-, тетрабензил- и тетраалкилпроизводные титана, циркония, гафния, ванадия и хрома, а также циклопентадиенильные соединения типа Cp_2TiCl_2 и $CpTiCl_3$ закрепляли непосредственно на неорганических оксидных носителях с большой площадью поверхности, например SiO_2, MgO или Mg(OH)Cl [114—130]:

$$[Ti(CH_2Ph)_4] + Mg(OH)Cl \longrightarrow Mg\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>Ti<\!\!\begin{matrix}CH_2Ph\\CH_2Ph\end{matrix} + 2PhCH_3 \qquad (13)$$

$$[Cp_2TiCl_2] + \{Al\}-OH \longrightarrow [\{Al\}-OTiClCp_2] + HCl \qquad (14)$$

Большое число работ по таким катализаторам выполнено в Советском Союзе [40, 41, 48, 131]. Во многих из этих систем

незакрепленные комплексы не обладали активностью. Часто оказывалось, что одна конкретная комбинация металлоорганического соединения и носителя намного активнее, чем другая; например, эффективными были соединения Cr на SiO_2, производные Ti и Zr на Al_2O_3 или соединения Ti на MgO. Причины такого поведения систем не понятны, однако из этих наблюдений следует, что важную роль несомненно играет достижение правильного баланса электронов на активном центре. Катализаторы очень эффективны в полимеризации этилена, но, как правило, не пригодны в случае пропилена, поскольку приводят к полимеру с низкой стереорегулярностью.

Метильные комплексы урана и тория $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Me_2]$ реагируют с оксидом алюминия, выделяя метан и образуя закрепленные комплексы $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Me]$, которые в реакции с Al_2O_3 также выделяют метан и закрепляются в форме комплекса $[(\{Al\}\text{—}O)_2M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$, катализирующего полимеризацию этилена [132].

9.5.2. ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПОЛИМЕРАХ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Описан ряд катализаторов, полученных закреплением комплексов типа $[Cp_2TiCl_2]$, $[Ti(OBu)_4]$, $TiCl_4$, VCl_4 и $[VO(OEt)_3]$ на полимерах. В качестве подложки использовали полиэтилен и полипропилен, к которым были привиты олефины с функциональными группами, например аллиловый спирт, аллиламин, винилацетат, акрилонитрил и акриловая кислота [133—138]. Все эти катализаторы имеют более высокую активность, чем их гомогенные аналоги, благодаря тому, что полимер подавляет бимолекулярную дезактивацию. Использовались и другие полимеры, например, сополимеры этилена с виниловым спиртом и стирола с винилацетатом [139, 140]. В работах по полимеризации пропилена на закрепленных катализаторах, в которых есть данные о природе полипропилена, обычно сообщают, что он атактический и почти не отличается от полипропилена, образующегося в соответствующих гомогенных системах [139].

По реакции трихлорида алюминия и полистирола с последующим действием водного этанола получен селективный катализатор катионной полимеризации олефинов типа изобутилена [141]. Преимущества закрепления на полистироле состоят в следующем: оно повышает устойчивость катализаторов по отношению к термическому дегидрохлорированию, промотирует их активность и приводит к полиизобутилену с более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с наблюдаемым в аналогичных гомогенных системах.

9.6. Полимеризация диенов

Многие полезные свойства каучуков обусловлены двойными связями, располагающимися вдоль цепочек $(CH_2CH{=}C(CH_3)\cdot CH_2)_n$. Поэтому не случайно, что полимеризации диенов, особенно бутадиена-1,3 и изопрена, посвящено большое число исследований. Из каталитических систем, разработанных для *цис*-1,4-полимеризации диенов, приводящей к полезным продуктам, основными являются следующие четыре [142]:

1. Алкильные соединения лития, обычно бутиллитий.
2. Модифицированные иодом титановые катализаторы Циглера.
3. Катализаторы Циглера на основе кобальта.
4. Аллильные комплексы никеля.

Из перечисленных выше только системы на основе кобальта и никеля изучались в форме закрепленных катализаторов. Комплексы $CoCl_2$ и $[Co(acac)_2]$ закрепляли на полиэтилене с привитыми 4-винилпиридином, поливинилимидазолом и полиакриловой кислотой. В реакции с такими катализаторами выходы полибутадиена и полиизопрена были выше, чем в аналогичных гомогенных системах [143], как полагают, вследствие ингибирования восстановления кобальта(II). Другой активный катализатор образуется, если закрепленный на оксиде кремния $[Co(py)_2Cl_2]$ активировать очень большим избытком $AlEt_2Cl$ [144]. На закрепленных катализаторах обоих типов, как и на их гомогенных аналогах, содержание *цис*-изомера в продуктах превышает 95%.

Катализаторы на основе никеля можно приготовить несколькими способами. η^3-Аллильные комплексы закрепляли на оксидах металлов [реакции (15) и (16)] и получали катализатор **2**, активность которого уменьшается с увеличением атомной массы галогена ($X{=}Cl>Br>I$) [145, 146], и катализатор **3**, более реакционноспособный, чем **2** [147]. Изменение активности при переходе от катализатора **3** к катализатору **2** ($X{=}Cl>Br>I$) сопровождается изменением стереоспецифичности полимеризации: в присутствии **2** образуется *транс*-полидиен-1,2, а в при-

$$[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)X]_2 + \{Si\}\text{—OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [\{Si\}\text{—O—Ni}(\mu\text{-}X)_2Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)] + C_3H_6 \qquad (15)$$

$X = Cl, Br, I$ **2**

$$[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2] + \{Si\}\text{—OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [\{Si\}\text{—O—Ni}(\eta^3\text{-}C_3H_5)] + C_3H_6 \qquad (16)$$

3

сутствии 3 — *цис*-полидиен-1,4 [148]. Подобным же образом на стереохимию продукта существенно влияет и природа оксида металла, взятого в качестве подложки для закрепления $[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$: на SiO_2 образуется 96% 1,4-*цис*-, 2,5% 1,4-*транс*- и 1,5% 1,2-изомера; на Al_2O_3 — 98% 1,4-*транс*- и 2% 1,2-изомера; на TiO_2 — 85,5% 1,4-*цис*-, 12,5% 1,4-*транс*- и 2% 1,2-изомера, а на MgO — только олигомеры [145]. В гомогенных системах *транс*-полидиен-1,4 является по существу единственным продуктом реакции.

Для закрепления η^3-аллилникелевых(II) комплексов использовали ряд растворимых полимеров и сшитых смол, содержащих группы дифторуксусной кислоты в виде боковых цепей:

$$PhCH{=}CH_2 + CH_2{=}CHCF_2COOR \longrightarrow (P)\text{-}CF_2COOR$$

$$(P)\text{-}CF_2COOR \xrightarrow{+[Ni(cod)_2],\ R=H} (P)\text{-}CF_2COONi(C_8H_{13}) + C_8H_{12}$$

$$(P)\text{-}CF_2COOR \xrightarrow[R=H]{[Ni(cod)_2]+3C_4H_6} (P)\text{-}CF_2COONi(C_{12}H_{19}) + 2C_8H_{12}$$

$$(P)\text{-}CF_2COOR \xrightarrow{+[Ni(cod)_2],\ R=C_3H_5} (P)\text{-}CF_2COONi(\eta^3\text{-}C_3H_5) + 2C_8H_{12} \qquad (17)$$

Такие полимеры получали сополимеризацией или терполимеризацией этил-2,2-дифторбутен-3-оата со стиролом и дивинилбензолом. Фторзамещенная карбоновая кислота была взята, чтобы прочнее связать закрепленный никель и предотвратить его выщелачивание. Закрепленные комплексы никеля катализируют полимеризацию бутадиена-1,3 намного медленнее их гомогенных аналогов и приводят к образованию *цис*-полибутадиена-1,4 с выходом ~90% [149]. Менее активны и менее специфичны аналогичные молибденовые комплексы, образующиеся в реакции (18), где ДМЭ — диметоксиэтан; на этих катализаторах получают 75% полибутадиена-1,2 и только 25% *цис*-полибутадиена-1,4 [149].

$$(P)\text{—}CF_2COOC_3H_5 + [Mo(CO)_6] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [((P)\text{—}CF_2COO)Mo(C_3H_5)(CO)_{6-n}L] + n\,CO \qquad (18)$$

L = ТГФ ($n = 3$)
L = ДМЭ ($n = 4$)

Высокодисперсные катализаторы, приготовленные нанесением $CoCl_2$, $CoBr_2$ или $NiCl_2$ на оксиды кремния, магния, алюминия и $MgCl_2$, высокоактивны в *цис*-полимеризации бутадиена, если их активировать действием $AlEt_2Cl$ или $Al_2Et_3Cl_3$ [150]. Данные

спектров ЭПР для никелевых катализаторов позволяют предположить, что активными центрами являются поверхностные группы {M}—ONiCl [151].

9.7. Полимеризация ацетилена

При кипячении суспензии безводного $NiCl_2$ в бутаноле, содержащем фосфинированный полистирол Ⓟ—$C_6H_4CH_2PPh_2$-*n*, происходит закрепление металла на полимере. Этот катализатор использовали в реакциях полимеризации фенилацетилена или этилпропиолата (HC≡COOEt) в ТГФ в присутствии борогидрида натрия и получили смесь 1,2,4- и 1,3,5-тризамещенных бензолов [152].

9.8. Сополимеризация пропиленоксида и диоксида углерода

Диэтилцинк реагирует с поверхностными гидроксильными группами Al_2O_3, SiO_2, MgO, $Mg(OH)_2$, Mg(OH)Cl, ZnO, ThO_2, TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2 и $Ca(OH)_2$, выделяя этан, и закрепляется на поверхности в виде этилцинка [реакция (19)]. Такие продукты катализируют сополимеризацию пропиленоксида и диоксида углерода [реакция (20)], причем наибольшую активность проявляет этилцинк на оксиде магния [153].

$$\{M\}{-}OH + ZnEt_2 \longrightarrow \{M\}{-}OZnEt + C_2H_6 \qquad (19)$$

$$CH_3{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + CO_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} {-}\!\!(CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O)_n\!\!{-} \qquad (20)$$

9.9. Метатезис олефинов

Метатезис олефинов, известный также как дисмутация или диспропорционирование олефинов, схематически лучше всего представляет реакция

$$\begin{matrix} a & & b \\ & C{=}C & \\ c & & d \end{matrix} + \begin{matrix} e & & f \\ & C{=}C & \\ g & & h \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} a & & e \\ & C{=}C & \\ b & & f \end{matrix} + \begin{matrix} c & & g \\ & C{=}C & \\ d & & h \end{matrix} \qquad (21)$$

Реакция была открыта на фирме «Филлипс петролеум» в конце 50-х годов [154, 155] и быстро стала промышленным процессом. Только в конце 70-х годов приблизились к пониманию истинного механизма этой реакции [156—163]. Появилось много сообщений о ее прикладном характере, причем некоторые разра-

ботки были осуществлены на опытных установках, однако лишь две из них в настоящее время стали крупными промышленными процессами [164—166]: производство неогексена (мономера для пластиков специального назначения) из этилена и диизобутилена [реакция (22)] и процесс производства высших олефинов фирмы «Шелл» [164, 165а].

$$Me_2C{=}CHCMe_3 + CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons Me_2C{=}CH_2 + Me_3CCH{=}CH_2 \qquad (22)$$

Во втором процессе этилен олигомеризуют в высшие α-олефины, в идеальном случае олефины C_8—C_{20} с концевыми двойными связями. Однако, поскольку распределение олефинов в продуктах в значительной степени статистическое, продукты содержат также олефины с бо́льшими и меньшими молекулярными массами. Их подвергают изомеризации с перемещением двойной связи, а затем метатезису и получают смеси олефинов с длиной цепи в интервале C_{10}—C_{20}.

Реакция метатезиса олефинов нашла применение в трех основных областях:

1. *Увеличение или уменьшение длины цепи.* Иллюстрацией может служить теперь уже не существующий процесс «Триолефин». В г. Шавиниган близ Монреаля (Канада) излишки пропилена перерабатывали в дефицитный этилен для полимеризации. Требования к качеству этилена были легко выполнимы, поскольку этилен не сложно отделять от менее летучего бутена-2.

2. *Получение специальных диолефинов.* α,ω-Диены представляют собой ценные соединения, которые используют как сомономеры для сшитых полимеров, а также в качестве реагентов в производстве α,ω-бифункциональных продуктов. Такие диены могут быть получены в реакции раскрытия кольца циклических олефинов по типу метатезиса с этиленом:

$$(CH_2)_n\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + C_2H_4 \longrightarrow CH_2{=}CH(CH_2)_nCH{=}CH_2 \qquad (23)$$

3. *Полимеризация с раскрытием кольца цис-циклических олефинов.* Разнообразные циклические олефины, за исключением циклогексена, подвергаются полимеризации с раскрытием кольца и дают полимеры с высокой молекулярной массой:

$$(CH_2)_n\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} \longrightarrow \left[(CH_2)_nCH{=}CH \right]_m \qquad (24)$$

Наиболее важными из этих полимеров являются полипентамеры, которые применяются как сшитые каучуки специального назначения. Катализаторы метатезиса олефинов разделяют на четыре класса, из которых ниже будут рассмотрены только два первых.

1. *Закрепленные оксидные катализаторы (гетерогенные катализаторы).* Эти катализаторы представляют наибольший практический интерес. К ним относятся MoO_3, WO_3, Re_2O_7 или смешанные оксиды типа $CoO \cdot MoO_3$, нанесенные на оксид кремния или реже на оксиды алюминия или титана [167—172]. Они работают при довольно высокой температуре и достаточно стойки, так что углеродистые отложения, которые накапливаются на их поверхности, можно удалять отжигом при еще более высоких температурах. Катализаторы чувствительны к действию полярных соединений, например азот- и кислородсодержащих; особенно строго нужно избегать их контакта с водой. В каком окислительном состоянии находятся металлы в этих соединениях, точно не известно, хотя степени окисления +5 и +6, по-видимому, предпочтительны для молибдена и вольфрама.

2. *Закрепленные металлокомплексы.* Все карбонильные, аллильные и алкильные комплексы молибдена и вольфрама, закрепленные на оксидах кремния и алюминия, образуют активные катализаторы [173—177]. Вообще говоря, эти катализаторы не имеют реальных преимуществ по сравнению с катализаторами первого типа. Более того, некоторые из них безусловно уступают первым: хотя их активируют кислородом в стехиометрических количествах, на воздухе они дезактивируются, что осложняет их получение и работу с ними.

В последнее время стали уделять внимание закреплению катализаторов метатезиса на полимерах. Многие из них получены на основе модифицированных катализаторов Циглера — Натта, упоминаемых ниже. По реакции фосфинированного полистирола с $Mo(CO)_6$ при облучении УФ-светом приготовлен $[(Ⓟ-C_6H_4-CH_2PPh_2\text{-}n)Mo(CO)_5]$, который слабо катализирует метатезис *цис*-пентена-2 в присутствии $EtAlCl_2$ и молекулярного кислорода [178]. Вольфрамовый аналог $[(Ⓟ-C_6H_4-CH_2PPh_2\text{-}n)W(CO)_5]$ представляет небольшой интерес, однако его η^5-циклопентадиенильное производное $[(Ⓟ-C_6H_4-CH_2PPh_2\text{-}n)W(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)]^-$ заслуживает особого внимания как катализатор, сохраняющий активность при многократном использовании [179]. Найдено, что комплекс $[W(CO)_5]^-$, закрепленный на анионообменных смолах с сильными триметиламмонийными группами, катализирует метатезис октена-1 после активации действием $EtAlCl_2$ [180].

Хотя все еще предстоит проделать большой путь, прежде чем будут найдены закрепленные на полимерах катализаторы метатезиса, ценность которых не вызовет сомнений, значительным шагом вперед можно считать разработку катализатора, полученного закреплением нитрозильного комплекса молибдена на фосфинированном полистироле [181]:

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-PPh_2 + [Mo(PPh_3)_2(NO)_2Cl_2] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(\text{Ⓟ}-C_6H_4-PPh_2)_2Mo(NO)_2Cl_2] + 2\,PPh_3 \qquad (25)$$

При добавлении $Me_3Al_2Cl_3$ к полимеру в хлорбензоле образуется гибридный катализатор, активный при комнатной температуре в реакции метатезиса октадиена-1,2, которая приводит к этилену и циклогексену. Отделенный фильтрованием катализатор можно реактивировать, добавляя алюминиевый сокатализатор. Чтобы устранить необходимость реактивации, предприняли попытку встроить сокатализатор рядом с катализатором, моделируя известную гомогенную систему WCl_6/R_4Sn, как показано в реакции

$$\text{Полистирол} \xrightarrow[2)\,Me_3SnCl]{1)\,BuLi,\,ТМЭДА} \text{Ⓟ}-C_6H_4-SnMe_3$$

$$\xrightarrow{WCl_6} [\text{Ⓟ}-C_6H_4-SnMe_nWCl_m] \qquad (26)$$

В течение некоторого времени этот катализатор очень активен в метатезисе октадиена-1,7, однако через несколько часов он медленно теряет активность [181]. На примере метатезиса пентена-2 продемонстрирована хорошая активность катализатора, приготовленного не столь сложным путем. Этилен, изопрен или циклопентадиен полимеризовали в присутствии WCl_6 или $MoCl_5$ и BuLi, BuMgCl или $C_5H_{11}MgBr$. При добавлении кислоты Льюиса типа $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $TiCl_4$ или $ZnCl_2$ получали катализатор, активный в реакции метатезиса [182].

3. *Модифицированные катализаторы Циглера — Натта (гомогенные катализаторы).* Смесь соли переходного металла, обычно галогенида вольфрама, молибдена или рения, и алкилов или гидридов типа $EtAlCl_2$, BuLi, $SnEt_4$, $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ образует систему, активную в метатезисе олефинов. Чтобы генерировать высокоактивные долгоживущие катализаторы нужны следы кислорода. Поскольку эти катализаторы очень чувствительны к примесям кислорода, установить окислительное состояние активного центра фактически невозможно.

4. *Карбеновые катализаторы (гомогенные катализаторы).* Ряд комплексов карбен — металл типа $[CPh_2{=}W(CO)_5]$ активны в реакции метатезиса как катализаторы. Именно это открытие проложило дорогу к полному пониманию механизма метатезиса олефинов.

9.10. Изомеризация олефинов

Изомеризация олефинов широко изучалась. В одних случаях она представляет собой полезную реакцию, в других, когда она нежелательна и мешает проведению основного процесса, создает серьезную проблему. Катализаторы многих реакций олефинов, например гидрирования, гидроформилирования, олигомеризации и полимеризации, промотируют также изомеризацию олефинов. Это не является неожиданностью, поскольку координация олефина с металлом — необходимое условие для протекания перечисленных выше реакций олефинов, в том числе и миграции двойной связи. Изомеризация олефинов — явление кинетическое. Если олефины реагируют до полного завершения реакции, то конечным продуктом будет равновесная смесь изомеров. В этих условиях из бутена-1 образуется смесь *транс*-бутена-2 (69%), *цис*-бутена-2 (25%) и бутена-1 (6%) [165б]. Однако на многих катализаторах скорость образования *цис*-бутена-2 больше, чем *транс*-бутена-2, так что *цис*-изомер можно выделять на первых стадиях реакции.

Как в промышленных процессах, так и в лабораторных экспериментах часто используют изомеризацию промежуточно образующихся олефинов. Так, синтез адипонитрила из бутадиена включает две стадии изомеризации олефина:

$$CH_2{=}CHCH(Me)CN \rightleftharpoons CH_3CH{=}CHCH_2CN \rightleftharpoons CH_2{=}CH(CH_2)_2CN \quad (27)$$

Миграция двойной связи — необходимое условие для гидрирования триенов в моноолефины (см. разд. 6.9.9), тогда как такая же миграция двойной связи в гидроформилировании олефинов с концевыми двойными связями в альдегиды и спирты с аналогичными связями (см. разд. 8.2) нежелательна и создает трудности при осуществлении этого процесса.

Известны два основных механизма изомеризации олефинов. Первый из них состоит во взаимодействии гидрида металла с олефином, в результате чего образуется промежуточный алкилметалл:

$$RCH_2CH{=}CHR' + M{-}H \rightleftharpoons RCH_2\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}HCH_2R' \rightleftharpoons RCH{=}CHCH_2R' + M{-}H \quad (28)$$

Согласно второму механизму, изомеризация протекает через 1,3-водородный сдвиг в η^3-аллильном интермедиате:

$$RCH_2CH{=}CHR' + M \rightleftharpoons RCH\overset{CH}{\cdots}CHR' \ (M{-}H) \rightleftharpoons RCH{=}CHCH_2R' + M \quad (29$$

Первый механизм, несомненно, более общий и часто реализуется в присутствии гидридов металлов типа $[NiHL_4]^+$ и комплексов, легко образующих в растворе гидриды, например комплексов родия. Второй, η^3-аллильный механизм подтвержден на примере комплексов типа палладия(II), которые легко образуют η^3-аллилы. Различить оба механизма довольно трудно. Для выяснения пути изомеризации обычно изучают миграцию дейтерия. Возможны и другие механизмы, например с участием радикальных или карбеновых интермедиатов, но такого типа процессы еще не достаточно изучены.

Закрепленные катализаторы изомеризации олефинов удобно рассмотреть в приведенной ниже последовательности.

9.10.1. КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ

Олефины изомеризуются на алкильных и гидридных комплексах циркония, закрепленных на оксиде кремния $[(\{Si\}{-}{-}O)_2ZrR_2]$ (где R = алкил или H), по реакции тетраалкилциркония с SiO_2 [183, 184]. Стерические требования циркония в $[(\{Si\}{-}O)_2ZrH_2]$ намного меньше, чем в $[ZrCp_2HCl]$, так что миграция двойной связи по другую сторону от третичного углеродного центра может стать более благоприятным процессом на закрепленных катализаторах.

9.10.2. КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

Катализаторы изомеризации олефинов на основе карбонилов железа получены обработкой фосфинированных полистиролов Ⓟ$-C_6H_4-PPh_2$-*n* и Ⓟ$-C_6H_4-PPh(CH_2)_2PPh_2$-*n* комплексами $[Fe(CO)_5]$ и $[Fe_3(CO)_{12}]$ [185—187]. При облучении закрепленных катализаторов $[($Ⓟ$-C_6H_4PPh(CH_2)_2PPh_2\text{-}n)_x\{Fe(CO)_n\}_y]$ $(x=1, 2;\ n=3, 4;\ y=1, 2)$ и $[($Ⓟ$-C_6H_4PPh_2\text{-}n)_nFe(CO)_{5-n}]$ $(n=1, 2)$ наблюдается вытеснение карбонильных лигандов. Наоборот, в случае гомогенных аналогов при облучении отщепляются не кар-

бонильные группы, а фосфиновые лиганды. Фотоактивированные закрепленные комплексы катализируют изомеризацию пентена-1 с числом каталитических циклов, иногда превышающим $2 \cdot 10^4$ молекул субстрата на атом железа. Поскольку квантовые выходы больше единицы, происходит генерация термокатализатора, однако в темноте он функционирует лишь короткое время.

Закрепленный на оксиде алюминия анионный кластер $\{Al\}^+[H_3RuOs_3(CO)_{12}]^-$, полученный нагреванием $[H_2RuOs_3 \cdot (CO)_{13}]$, абсорбированного на $\gamma\text{-}Al_2O_3$, до 100—200 °С в атмосфере водорода и моноксида углерода, промотирует изомеризацию бутена-1 при 57 °С [188]. Кипячение $[Os_3(CO)_{12}]$ с $\gamma\text{-}Al_2O_3$ или SiO_2 в *н*-октане в атмосфере азота приводит к комплексу **4** ({M} — оксиды алюминия или кремния), который катализирует изомеризацию гексена-1 [189]. При нагревании **4** до 400 °С образуется моноядерное производное осмия(II), которое не изомеризует гексен-1.

$(CO)_4$
Os
H
$(CO)_3Os$ — $Os(CO)_3$
O
{M}

4

Закрепленный по реакции (30) на фосфинированном полистироле комплекс осмия $[(Ⓟ\text{—}C_6H_4PPh_2\text{-}n)H_2Os_3(C$ катализирует изомеризацию гексена-1 [190].

$$Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2 + [H_2Os_3(CO)_{10}] \longrightarrow [(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2)H_2Os_3(CO)_{10}]$$

слабое нагревание (– CO) (30)

$$Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2 + [H_2Os_3(CO)_9(PPh_3)] \xrightarrow{-PPh_3} [(Ⓟ\text{—}C_6H_4\text{—}PPh_2)H_2Os_3(CO$$

9.10.3. КАРБОНИЛЬНЫЕ И КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) И РОДИЯ(I)

Синтезирован ряд карбонильных комплексов рутения (II) и родия(I), закрепленных на полимерной подложке. Изучены их каталитические свойства в изомеризации олефинов с целью выяснить, как влияет природа подложки на ход реакции [191]. Чтобы получить *цис*-продукт (5), в реакцию с поли-4-винилпи-

ридином, поли-2-винилпиридином, поли-*п*-стирилдифенилфосфином и сополимерами стирола с *п*-стирилдифенилфосфином вводили комплексы [RuX(η^3-C_3H_5)$(CO)_3$], где X=Cl, Br.

5

Соединение **5** катализирует изомеризацию бутена-1 при 100 °C в толуоле менее активно, чем соответствующий гомогенный аналог. Скорость изомеризации сильно зависит от природы полимерного носителя и уменьшается с увеличением его молекулярной массы и стереорегулярности. Это связано с понижением степени набухания, что приводит к меньшей доступности активных центров для реагента. Такой вывод подтверждают данные по изомеризации газообразного бутена-1: резкое снижение активности наблюдали независимо от природы носителя. Роль первичной и вторичной структур полимерного носителя в катализе продемонстрирована и при использовании стереорегулярных оптически активных полимеров. Такие полимеры с высокой конформационной однородностью получены из сополимеров (*R*)- или (*S*)-3,7-диметилоктена-1 и стирола введением в них функциональных групп по реакции [194]

(31)

Комплексы, полученные в реакции этих полимеров с $[RhBr(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_3]$, изучали как катализаторы изомеризации рацемического 4-метилгексена-1 в смесь *цис-* и *транс-*изомеров 4-метилгексена-2 [195]. Очень низкий оптический выход (~0,1%) показывает, что асимметрический центр полимерной матрицы системы расположен слишком далеко от активного центра, чтобы индуцировать асимметрию в катализе.

Ряд комплексов рутения(II) и родия(I) закреплен на карбоксилатных носителях типа полиакриловой и полиметакриловой кислот, альтернантных сополимеров малеиновой кислоты с виниловыми мономерами, например этиленом, винилбензиловым эфиром, виниловым спиртом, а также на полиметакрилоилацетоне [196—200]:

$$\text{\textasciitilde CH–C(=O)OH} + [RuH_2L(PPh_3)_3] \xrightarrow[n\,=\,0,\,1,\,2]{L\,=\,CO,\,PPh_3} [\text{\textasciitilde CH–C}(\text{–O–})_2RuHL(PPh_3)_n] + (3-n)PPh_3 + H_2 \qquad (32)$$

$$\text{\textasciitilde CH}_2\text{–MeC(\textasciitilde)–C(=O)CH}_2\text{COMe} + [RuH_2CO(PPh_3)_3] \xrightarrow[n\,=\,1,\,2]{} [\text{\textasciitilde CH}_2\text{–MeC(\textasciitilde)–C(–O–)=CH–C(Me)=O–}RuH(CO)(PPh_3)_n] \qquad (33)$$

$$\text{\textasciitilde CH–C(=O)OH} + [RuH(PPh_3)_4] \xrightarrow[n\,=\,1,\,2,\,3]{} [\text{\textasciitilde CH–C(=O)ORu}(PPh_3)_n] + (4-n)PPh_3 + H_2 \qquad (34)$$

Карбоксилатные группы выступают как бидентатные лиганды в связывании рутения и как монодентатные в связывании родия. В изомеризации олефинов в растворителях, вызывающих набухание полимера, например в толуоле, системы эффективнее, чем в гептане. Активность катализатора, полученного закреплением $[RuH_2(PPh_3)_4]$, меньше, чем гомогенного аналога. Для систем на основе $[RuH_2(CO)(PPh_3)_3]$ наблюдается обратная зависимость, что объясняется более легким отщеплением

трифенилфосфина с образованием координационно-ненасыщенной частицы, которую стабилизирует полимерная матрица. Рутениевые катализаторы на сополимерах винилового эфира и малеиновой кислоты заметно теряют активность при повторном возвращении в цикл, причем этот эффект в бензоле проявляется сильнее, чем в пропаноле-2. Дезактивация происходит в результате образования каталитически неактивной бискарбоксилатной частицы **6**.

6

9.10.4. ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА СИЛИКАГЕЛЕ РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Силикагель, пропитанный трихлоридом родия, в 100 раз активнее раствора $RhCl_3$ в расчете на атом родия в реакции изомеризации бутена-1 [201]. Полагают, что в нанесенном катализаторе по крайней мере один хлоридный лиганд замещен поверхностным кислородом. Комплексы типа $[Rh(SnCl_3)(PPh_3)_3]$ на силикагеле становятся активными катализаторами изомеризации гексена-1 после обработки алкилами щелочных металлов или реагентами Гриньяра [202]. В изомеризации пентена-1 каталитическая активность ряда комплексов родия, фиксированных на оксиде кремния с помощью групп $—OSiMe_2(CH_2)_nPPh_2$, растет с увеличением значения n в последовательности $1<3<$ <7, 9 [203].

9.10.5. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Хотя изомеризация олефинов на никелевых катализаторах в гомогенных системах широко изучалась, для закрепленных на оксиде кремния комплексах $[\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(CO)\}]_m\cdot$ $\cdot[\{Ge(OMe)_n\}]$ ($m=1$, $n=3$ и $m=2$, $n=2$) имеются данные только по изомеризации гексена-1 [204].

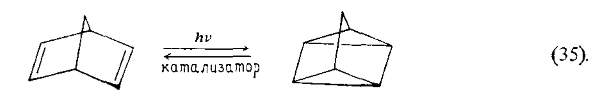
9.10.6. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Закрепленный на силикагеле комплекс $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ в 100 раз активнее незакрепленного комплекса в изомеризации гептена-1 [205]. Следовательно, SiO_2 играет особую роль, что

согласуется с различиями, наблюдаемыми в УФ-спектрах бутенов на $PdCl_2$ в диглиме и на силикагеле [206]. Пропиткой целита раствором $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ в триглиме получен катализатор изомеризации олефинов, пригодный для использования в газохроматографической колонке [207]. Ряд катализаторов изомеризации на основе Pd(II) фиксировали на силикагеле с помощью различных амминных, тиоэфирных и дитиокарбоксилатных лигандов [208]. В катализе как *цис-транс*-изомеризации, так и миграции двойной связи гептенов активность $PdCl_2$, закрепленного на полибутадиене-1,2 с привитой акриловой кислотой, растет с увеличением степени набухания желатинообразного полимера [209, 210].

9.11. Изомеризация квадрициклан — норборнадиен

Под действием света норборнадиен изомеризуется в квадрициклан, который в обратной реакции дает значительное количество энергии [реакция (35)]. Эта система представляет интерес для запасания солнечной энергии. Оба ее компонента — жидкости, и норборнадиен легко доступен и стоит относительно дешево.



(35).

Потенциальное запасание энергии этой системой может составлять $1{,}15 \cdot 10^3$ кДж/л [211], причем как прямая, так и обратная реакции идут с образованием лишь небольших количеств побочных продуктов. Поэтому много внимания уделялось поиску катализаторов обеих реакций изомеризации. Вначале были разработаны гомогенные каталитические системы, однако для устройств по запасанию энергии они не представляли особой ценности, поскольку нужен был иммобилизованный катализатор, чтобы предотвратить его рассеяние по всей системе.

9.11.1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КВАДРИЦИКЛАНА В НОРБОРНАДИЕН

Для изомеризации квадрициклана в норборнадиен предложено несколько гомогенных катализаторов, однако до сих пор описаны лишь три иммобилизованные каталитические системы: одна на основе кобальт(II)-порфирина, иммобилизованного на полистироле, а две другие на основе палладия(II). Получение закрепленного кобальт(II)-порфирина показано на схеме 3 [212]. Хотя эти катализаторы эффективно промотируют изоме-

ризацию, они легко дезактивируются из-за окисления кобальта(II) до кобальта(III). Частично системе можно вернуть активность обработкой ее таким сильным восстановителем, как титан(III).

Схема 3. Закрепление тетрафенилпорфинатокобальта(II) на полистироле [212].

Таким же недостатком отличалась и первая описанная палладиевая система. Фиксированный на полистироле дипиридильный комплекс палладия(0) [реакция (36)] дезактивировался при повторном использовании частично из-за окисления, частично в результате выщелачивания палладия [213]. Первоначально этот катализатор в 30 раз активнее палладия на угле, и даже после двух циклов катализа он все еще столь же активен, как и палладий на угле. Менее успешной была попытка закрепить $[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ как соль палладия(II) на дифенилфосфинированном макросетчатом полистироле. Активность закрепленного катализатора оказалась в 2—85 раз меньше, чем растворимого $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, и уменьшалась при повторном введении в цикл [214] .

9.11.2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНАДИЕНА В КВАДРИЦИКЛАН

Хотя норборнадиен изомеризуется в квадрициклан под действием света, эту реакцию можно эффективно фотосенсибилизировать, проводя ее в присутствии комплекса $[Ir(bipy)_3(OH)]\cdot(NO_3)_2$, абсорбированного силикагелем. Квантовый выход составляет 0,7—0,8 [215].

9.12. Реакции кросс-сочетания реагентов Гриньяра

В кросс-сочетании реагентов Гриньяра широко изучались комплексы никеля(II) [216]. Для закрепления никеля(II) использовали оптически активный третичный амин **7**, синтезированный по реакции

изо-Pr—C(H)(H₂N)—COOH → → → *изо*-Pr—C(H)(Me₂NHCl)—CH₂Cl —(PPhH₂/KO*трет*-Bu, ТГФ)→ *изо*-Pr—C(H)(Me₂N)—CH₂PHPh —(1) *н*-BuLi; 2) Ⓟ—C₆H₄—CH₂Cl (Ⓟ— = полистирол))→ Ⓟ—C₆H₄—CH₂—P(Ph)—CH₂—C(H)(NMe₂)—*изо*-Pr (37)

7

На этом катализаторе $PhCH(Me)CH{=}CH_2$ образуется с 49%-ным избытком энантиомера [217] по реакции

$$CH_2{=}CHBr + PhCH(Me)MgCl \xrightarrow[Et_2O,\ -78\ ^\circ C,\ \text{затем}\ 0\ ^\circ C,\ 2\ \text{дня}]{NiCl_2+7} PhCH(Me)CH{=}CH_2 \quad (38)$$

Аналогично из β-бромстирола и метилмагнийиодида в присутствии палладия(0), закрепленного на поли-4-стирилдифенилфосфине, получен $PhCH{=}CHCH_3$ со стереоселективностью 98% [218]. Это тот самый комплекс, который катализирует реакцию (39) с бо́льшим числом каталитических циклов, чем его гомогенный аналог.

$$PhCH{=}CH_2 + PhI \longrightarrow PhCH{=}CHPh + HI \quad (39)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Parshall G. W.*, Homogeneous Catalysis, Wiley, New York, 1980: a) p. 59; б) Chapter 4.
2. *Angelescu E., Angelescu A., Nenciulescu S., Nicolescu I. V.*, Rev. Chim. (Bucharest), 32, 559 (1981); Chem. Abs., **95**, 149604 (1981).
3. *Арешидзе Х. И., Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Чедия Р. В.* — Сообщ. АН ГрузССР, 1981, т. 101, с. 589.

3a. *Kabanov V. A., Smetanyuk V. I.*, Macromol. Chem. Phys. Suppl., **5**, 121 (1981).
4. *Фурман Д. Б., Волчков Н. В., Махлис Л. А., Матковский П. Е., Белов Г. П., Вассерберг В. Е., Брагин О. В.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, с. 573.
5. *Cochet X., Mortreux A., Petit F.*, Comp. Rendu, **C288**, 105 (1979).
6. *Алиев В. С., Ханметов А. А., Мамедов Р. Х., Керимов Р. К., Ахметов В. М.* — ЖОХ, 1982, т. 18, с. 265.
7. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A., Ohkawara M.*, Chem. Lett., 1165 (1973).
8. *Mizoroki T., Kawata N., Hinata S., Maruya K., Ozaki A.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by Delmon B., Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 319.
9. *Kawata N., Mizoroki T., Ozaki A.*, J. Mol. Catal., **1**, 275 (1976).
10. *Jolly P. W., Wilke G.*, The Organic Chemistry of Nickel, Academic Press, New York, 1975, v. 2, p. 1.
11. *Kabanov V. A., Smetanyuk V. I.*, Sov. Sci. Rev., **B2**, 83 (1980).
12. *Лунин А. Ф., Вайзин З. С., Игнатов В. М., Сметанюк В. И., Прудников А. И.* — Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 199.
12a. *Волчков Н. В., Фурман Д. Б., Лафер Л. И., Чернов С. А., Кудряшов А. В., Якерсон В. И., Брагин О. В.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, с. 507.
13. *Усов Ю. Н., Чекуровская З. Д., Кувшинова Н. И.* — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1606.
14. *Takahashi N., Okura I., Keii T.*, J. Mol. Catal., **3**, 277 (1978).
15. *Takahashi N., Okura I., Keii T.*, J. Mol. Catal., **3**, 271 (1978).
16. *Malinowski S., Skupinski W.*, Rocz. Chem., **48**, 359 (1974); Chem. Abs., **81**, 491189 (1974).
17. *Skupinski W., Malinowski S.*, J. Organometal. Chem., **99**, 465 (1975).
18. *Skupinski W., Malinowski S.*, J. Organometal. Chem., **117**, 183 (1976).
19. *Skupinski W., Malinowski S.*, J. Mol. Catal., **4**, 95 (1978).
20. *Kaneda K., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S.*, Tetrahedron Lett., 2957 (1977).
21. *Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G.*, J. Chem. Soc. Dalton, 2246 (1980).
22. *Davies J. A., Hartley F. R., Murray S. G.*, J. Mol. Catal., **10**, 171 (1981).
23. *Hartley F. R., Davies J. A.*, Rev. Inorg. Chem., **4**, 27 (1982).
24. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1742 (1975).
25. *Pittman C. U., Jacobson S. E.*, J. Mol. Catal., **3**, 293 (1978).
26. *Pittman C. U., Wuu S. K., Jacobson S. E.*, J. Catal., **44**, **87** (1976).
27. *Pittman C. U., Hirao A., Jones C., Hanes R. M., Ng Q.*, Ann. N.Y. Acad. Sci., **295**, 15 (1977).
28. *Pittman C. U., Ng Q.*, J. Organometal. Chem., **153**, 85 (1978).
29. *Pittman C. U., Quoc N., Hirao A., Honnick W., Hanes R.*, Colloq. Int. CNRS, **281**, 49 (1977); Chem. Abs., **92**, 136004 (1980).
30. *Pittman C. U., Hanes R. M.*, пат. США 4243829 (1981); Chem. Abs., **95**, 6473 (1981).
31. *Pittman C. U., Hanes R. M., Yang J. J.*, J. Mol. Catal., **15**, 377 (1982).
32. *Kaneda K., Kurosaki H., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S.*, J. Org. Chem., **46**, 2356 (1981).
33. *Лазуткин А. М., Лихолобов В. А., Лазуткина А. И., Кузнецов В. Л., Семиколенов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 591.
34. *Lazutkin A. M., Lazutkina A. I., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., 8, 353 (1978).
35. *Kaneda K., Uchiyama T., Terasawa M., Imanaka T., Teranishi S.*, Chem. Lett., 449 (1976).

36. *Chang S. H., Grubbs R. H., Brubaker C. H.*, J. Organometal. Chem., **172**, 81 (1979).
37. *Vatanathan S., Farona M. F.*, J. Catal., **61**, 540 (1980).
38. *Vatanathan S.*, Diss. Abs., **B39**, 5915 (1979).
39. *Vatanathan S., Farona M. F.*, J. Mol. Catal., **7**, 403 (1980).
40. *Yermakov Yu. I., Zakharov V. A.*, Adv. Catal., **24**, 173 (1975).
41. *Yermakov Yu. I.*, Catal. Rev. Sci. Eng., **13**, 77 (1976).
42. *Karol F. J.*, in Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Wiley, N.Y., 1976, Supplement volume 1, p. 120.
43. *Caunt A. D.*, in: Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., **1**, 234 (1977).
44. *Карол Ф.* — В кн.: Металлоорганические полимеры. Пер. с англ./Под ред. Ч. Карраера, Дж. Питтса, Ч. Питтмена. — М.: Мир, 1981.
45. *Zakharov V. A., Yermakov Yu. I.*, Catal. Rev. Sci. Eng., **19**, 67 (1979).
46. *Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A.*, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, N.Y., 1979, p. 150.
47. *Sinn H., Kaminsky W.*, Adv. Organometal. Chem., **18**, 99 (1980).
48. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980, гл. 2—5.
49. *Candlin J. P.*, in: Catalysis and Chemical Processes (Ed. by Pearce R., Patterson W. R.), Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1981, Chapter 10.
50. *Candlin J., Caunt A. D., Segal J.*, in: The Chemistry of the Metal-Carbon Bond (Ed. by Patai S., Hartley F. R.), Wiley, Chichester, 1987, vol. 3.
51. *Peters E. F., Evering B. L.*, пат. США 2820835 (1958); Chem. Abs., **52**, 9580f (1958).
52. *Olsthoorn A. A., Moulijn J. A.*, J. Mol. Catal., **8**, 147 (1980).
52a. *Cheng C. P., Schrader G. L.*, Stud. Surf. Sci. Catal., **B7**, 1432 (1981).
53. *Kiyashkina Zh. S., Pomogailo A. D., Kuzayev A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii F. S.*, J. Polymer Sci., Polymer Symp., **68**, 13, (1980).
54. *Hogan J. P., Banks R. L.*, пат. США 2825721 (1958); Chem. Abs., **52**, 8621h (1958).
55. *Hogan J. P.*, J. Polym. Sci., Polymer Chem., 8, 2637 (1970).
56. *Clark A.*, Catal. Rev., **3**, 145 (1970).
57. *Schulze K.*, пат. ФРГ 2734928 (1979); Chem. Abs., **90**, 169325 (1979).
58. *Beck D. D., Lunsford J. H.*, J. Catal., **68**, 121 (1981).
59. *Karapinka G. L.*, пат. США 3709853 (1973); Chem. Abs., **78**, 85087 (1973).
60. *Karol F. J., Karapinka G. L., Wu C., Dow A. W., Johnson R. N., Carrick W. L.*, J. Polym. Sci., Polymer Chem., **10**, 2621 (1972).
61. *Carrick W. L., Turbett R. J., Karol F. J., Karapinka G. L., Fox A. S., Johnson R. N.*, J. Polym. Sci., Polymer Chem., **10**, 2609 (1972).
62. *Karol F. J., Johnson R. N.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1607 (1975).
63. *Karol F. J., Munn W. L., Goeke G. L., Wagner B. E., Maraschin N. J.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16**, 771 (1978).
64. *Nasser B. E., Delap J. A.*, пат. США 4188471 (1980); Chem. Abs., **92**, 164523 (1980).
65. *Stein D., Bachl R., Richter K.*, пат. ФРГ 3030916 (1982); Chem. Abs., **96**, 218423 (1982).
66. *Становая С. С., Шагилова А. В., Григорьев В. А., Коробова Н. М., Карандашова Н. П.* — Пластмассы, 1981, с. 9.
67. *Rebenstorf B., Jonson B., Larsson R.*, Acta Chem. Scand., **A36**, 695 (1982).
68. *Захаров В. А., Дружков В. Н., Кушнарева Е. Г., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 446.
69. *Chien J. C. W., Hsieh J. T. T.*, Coord. Polym., 305 (1975); Chem. Abs., **85**, 47151 (1976).
70. *Todd M. J.*, англ. пат. 1484254 (1977); Chem. Abs., **89**, 60255 (1978).
71. *Damyanov P., Velikova M., Petkov L.*, Europ. Polym. J., **15**, 233 (1979).
72. *Soga K., Izumi K., Terano M., Ikeda S.*, Makromol. Chem., **181**, 657 (1980).

73. *Fahey D. R., Welch M. B.*, пат. США 4199475 (1980); Chem. Abs., **93**, 47510 (1980).
74. *Howard E. G., Mahler W.*, пат. США 4304685 (1981); Chem. Abs., **96**, 52907 (1982).
75. *Speakman J. G., Wilkinson N. P.*, европ. пат. 22658 (1981); Chem. Abs., **94**, 175856 (1981).
76. *Munoz-Escalona A., Martin A., Hidalgo J.*, Europ. Polym. J., **17**, 367 (1981).
77. *Delbouille A., Toussaint H.*, пат. ЮАР 6804338 (1968); Chem. Abs., **70**, 115706 (1969).
78. *Soga K., Akiyoshi M., Kagiya T.*, Chem. Lett., 833 (1973).
79. *Soga K., Katano S., Akimoto Y., Kagiya T.*, Polym. J., **5**, 128 (1973).
80. *Eley D. D., Keir D. A., Rudham R.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **72**, 1685 (1976).
81. *Eley D. D., Keir D. A., Rudham R.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **73**, 1738 (1977).
82. *Speakman J. G.*, англ. пат. 1554710 (1979); Chem. Abs., **92**, 111521 (1980).
83. *Родионов А. Г., Домарева Н. М., Баулин А. А., Пономарева Е. Л., Иванчев С. С.* — Высокомол. соед., 1981, т. A23, с. 1560.
84. *Баулин А. А., Асиновская И. С., Родионов А. Г., Иванчев С. С., Гольденберг А. Л.* — Пластмассы, 1980, с. 9.
84a. *Родионов А. Г., Баулин А., Иванчев С. С.* — Пластмассы, 1981, с. 8.
85. *Баулин А. А., Сидорова И. П., Гольденберг А. Л.* — Пластмассы, 1982, с. 22.
86. *Luciani L., Kashiwa N., Barbe P. C., Toyota A.*, Ger. Offen, 2643143 (1977); Chem. Abs., **87**, 68893 (1977).
87. *Makhtarulin S. I., Moroz E. M., Vernel E. E., Zakharov V. A.*, React. Kinet. Catal. Lett., **9**, 269 (1978).
88. *Todd M. J.*, англ. пат. 1525693 (1978); Chem. Abs., **90**, 204863 (1979).
89. *Speakman J. G.*, англ. пат. 1539900 (1979); Chem. Abs., **91**, 57835 (1979).
90. *Yamada Y., Kawai S.*, японск. пат. 79148091 (1979); Chem. Abs., **92**, 129647 (1980).
91. *Soga K., Terano M., Ikeda S.*, Polym. Bull. (Berlin), **1**, 849 (1979).
92. *Giannini U.*, Macromol. Chem. Phys. Suppl. Suppl., **5**, 216 (1981).
93. *Баулин А. А.* — Ж. прикл. хим., 1981, т. 54, с. 2257.
94. Mitsui Petrochemical Ind. Ltd., японск. пат. 8167311 (1981); Chem. Abs., **95**, 170082 (1981).
95. *Шепелев С. Н., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 258.
96. *Soga K., Terano M.*, Makromol. Chem., **182**, 2439 (1981).
97. *Keszler B., Simon A.*, Polymer, **23**, 916 (1982).
98. *Cai S., Lui H., Wang H., Xiao S.*, Cuihao Xuebao, **3**, 7 (1982); Chem. Abs., **97**, 128113 (1982).
99. *Doi Y., Murata M., Yano K., Keii T.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **21**, 580 (1982).
100. *He D., Chang C., Hu Y., Xie G.*, Gaofenzi Tongxun, 38 (1982); Chem. Abs., **97**, 198601 (1982).
101. *Chien J. C. W., Wu J. C., Kuo C. I.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 2019 (1982).
102. *Keii T., Suzuki E., Tamura M., Murata M., Doi Y.*, Makromol. Chem., **183**, 2285 (1982).
103. *Chien J. C. W., Wu J. C.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 2461 (1982).
104. *Chien J. C. W., Wu J. C.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **20**, 2445 (1982).
105. *Smith W. E., Candlin J. P., Wilson D. R.*, англ. пат. 2096122 (1982); Chem. Abs., **98**, 90088 (1983).

106. *Candlin J. P., Wilson D. R., Smith W. E.*, англ. пат. 2096123 (1982); Chem. Abs., **98**, 90089 (1983).
107. *Invernizzi R., Ligorati F., Fontanesi M., Catenacci R.*, европ. пат. (Appl.) 65700 (1982); Chem. Abs., **98**, 90097 (1983).
107a. *Soga K., Ohnishi R., Sano T.*, Polym. Bull. (Berlin), **7**, 547 (1982).
107б. *Fontanesi M., Invernizzi R., Ligorati F., Cantenacci R.*, англ. пат. 2094318 (1982); Chem. Abs., **98**, 4900 (1983).
107в. Mitsui Toatsu Chemicals Inc., японск. пат. 57135807 (1982); Chem. Abs., **98**, 17200 (1983).
107г. *Hartshorn A. J., Jones E.*, англ. пат. 2090841 (1982); Chem. Abs., **98**, 4897 (1983).
107д. *Greco C. C., Triplett K. B.*, пат. США 4350612 (1982); Chem. Abs., **98**, 126908 (1983).
107e. *Doi Y., Ohnishi R., Soga K.*, Makromol. Chem. Rapid Commun., **4**, 169 (1983).
107ж. *Galli P., Barbe P., Guidetti G., Zannetti R., Martorana A., Marigo A., Bergozza M., Fichera A.*, Eur. Polym. J., **19**, 19 (1983).
107з. *Chien J. C. W., Wu J. C., Kuo C. I.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **21**, 737 (1983).
107и. *Chien J. C. W., Wu J. C., Kuo C. I.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **21**, 725 (1983).
108. *Pino P., Fochi G., Oschwald A., Piccolo O., Muelhaupt R., Giannini U.*, Polym. Sci. Technol., **19**, 207 (1983).
109. *Dyachkovskii F. S., Pomogailo A. D.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **68**, 97 (1981).
110. *Помогайло А. Д., Байшиганов Е., Хвостик Г. М.* — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1535.
111. *Cossee P.*, J. Catal., **3**, 80 (1964).
112. *Cossee P.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 1226 (1962).
113. *Cossee P.*, in: The Stereochemistry of Macromolecules (Ed. by Ketley A. D.), Marcel Dekker, New York, 1967, Vol. 1, Chapter 3.
114. *Ермаков Ю. И., Лазуткин А. М., Демин Э. А., Грабовский Ю. П., Захаров В. А.* — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1422.
115. *Candlin J. P., Thomas H.*, Adv. Chem. Ser., **132**, 212 (1974).
116. *Zakharov V. A., Bukatov G. D., Dudchenko V. K., Minkov A. I., Yermakov Yu. I.*, Makromol. Chem., **175**, 3085 (1974).
117. *Ефимов О. А., Миньков А. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 995.
118. *Захаров В. А., Дудченко В. К., Миньков А. И., Ефимов О. А., Хомякова Л. Г., Бабенко В. П., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 738.
119. *Chien J. C. W., Hsieh J. T. T.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **14**, 1915 (1976).
120. *Dudchenko V. K., Zakharov V. A., Maksimov N. G., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., **7**, 419 (1977).
121. *Maksimov N. G., Nesterov G. A., Zakharov V. A., Stechastnev P. V., Anufrienko V. F., Yermakov Yu. I.*, J. Mol. Catal., **4**, 167 (1978).
122. *Максимов Н. Г., Дудченко В. К., Ануфриенко В. Ф., Захаров В. А., Ермаков Ю. И.* — Теор. эксперим. хим., 1978, т. 14, с. 153.
123. *Maksimov N. G., Nesterov G. A., Zakharov V. A., Anufrienko V. F., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., **8**, 81 (1978).
124. *Дудченко В. К., Захаров В. А., Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 354.
125. *Дудченко В. К., Захаров В. А., Букатова З. К., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 584.
126. *Skupinski W., Cieslowska I., Malinowski S.*, J. Organometal. Chem., **182**, C33 (1979).

127. *Slotfeldt-Ellingsen D., Dahl I. M., Ellestad O. H.*, J. Mol. Catal., **9**, 423 (1980).
128. *Финогенова Л. Т., Захаров В. А., Букият-заде А. А., Букатов Г. Д., Плаксунов Т. К.* — Высокомол. соед., 1980, т. А22, с. 404.
129. *Nesterov G. A., Zakharov V. A., Yermakov Yu. I., Thiele K. H., Schlegel M., Drevs H.*, React. Kinet. Catal. Lett., **13**, 401 (1980).
130. ICI Ltd., японск. пат. 80147511 (1980); Chem. Abs., **94**, 122879 (1981).
131. *Yermakov Yu. I.*, Stud. Surf. Sci. Catal., **7A**, 57 (1981).
132. *Bowman R. G., Nakamura R., Fagan P. J., Burwell R. L., Marks T. J.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 257 (1981).
133. *Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Лисицкая А. П., Пономарев А. Н.* — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 391.
134. *Помогайло А. Д., Колесников Ю. Н., Шишлов С. С., Соколова А. Г., Оськин В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С.* — Пластмассы, 1977, с. 30.
135. *Рощупкина О. С., Лисицкая А. П., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С., Бородько Ю. Г.* — ДАН СССР,1978, т. 243, с. 1223.
136. *Кабанов В. А., Попов В. Г., Сметанюк В. И., Калинина Л. П.* — Высокомол. соед., 1981, т. Б23, с. 693.
137. *Колоцей И. Н., Попов В. Г., Давыдова С. Л., Кабанов В. А.* — Высокомол. соед., 1981, т. Б23, с. 368.
138. *Рощупкина О. С., Лисицкая А. П., Голубева Н. Д.* — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1208.
139. *Suzuki T., Izuka S., Kondo S., Takegami Y.*, J. Macromol. Sci. Chem., **A11**, 633 (1977).
140. *Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С.* — ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 1375.
141. *Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Гладких И. Ф., Минскер К. С.* — ДАН СССР, 1982, т. 265, с. 671.
142. *Copper W.*, in: The Stereo Rubbers (Ed. by Saltman W. M.), Wiley, New York, 1977, p. 21.
143. *Golubeva N. D., Pomogailo A. D., Kuzaev A. I., Ponomarev A. N., D'yachkovskii F. S.*, J. Polym. Sci., Polym. Symp., **68**, 33 (1980).
144. *Soga K., Yamamoto K., Chen S.-I.*, Polym. Bull. (Berlin), **5**, 1 (1981).
145. *Ермаков Ю. И., Грабовский Ю. П., Лазуткин А. М., Захаров В. А.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 787.
146. *Ермаков Ю. И., Грабовский Ю. П., Лазуткин А. М., Захаров В. А.* — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 911.
147. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Grabovskii Yu. P., Startsev A. N., Lazutkin A. M., Zakharov V. A., Lazutkina A. I.*, Proc. Int. Symp. Cat. (Ed. by Delmon B., Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 145.
148. *Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Grabovskii Yu. P., Startsev A. N., Lazutkin A. M., Zakharov V. A., Lazutkina A. I.*, J. Mol. Catal., **1**, 93 (1976).
149. *Dawans F., Morel D.*, J. Mol. Catal., **3**, 403 (1978).
150. *Soga K., Yamamoto K.*, Polym. Bull. (Berlin), **6**, 263 (1982).
151. *Soga K., Yamamoto K.*, Polym. Bull. (Berlin), 4, 33 (1981).
152. *Allum K. G., Hancock R. D.*, англ. пат. 1295674 (1972).
153. *Soga K., Myakkoku K., Ikeda S.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17**, 2173 (1979).
154 *Banks R. L., Bailey G. C.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **3**, 170 (1964).
155. *Banks R. L.*, ChemTech, **9**, 496 (1979).
156. *Calderon N.*, Acc. Chem. Res., **5**, 127 (1972).
157. *Haines R. J., Leigh G. J.*, Chem. Soc. Rev., **4**, 155 (1975).
158. *Katz T. J.*, Adv. Organometal. Chem., **16**, 283 (1977).
159. *Rooney J. J., Stewart A.*, in: Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., **1**, 277 (1977).

160. *Grubbs R. H.*, Prog. Inorg. Chem., 24, 1 (1974).
161. *Calderon N., Lawrence J. P., Ofstead E. A.*, Adv. Organometal. Chem., **17**, 449 (1979).
162. *Pines H.*, The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions, Academic Press, New York, 1981, Chapter 7.
163. *Banks R. L.*, in: Catalysis, Chem. Soc. Spec. Per. Rep., **4**, 100 (1981).
164. *Pearce R.*, in: Catalysis and Chemical Processes (Ed. by Pearce R., Patterson W. R.), Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1981, Chapter 9.
165. *Parshall G. W.*, Homogeneous Catalysis, John Wiley and Sons, New York, 1980; а) Chapter 9; б) Chapter 3.
166. В J. Mol. Catal., т. 15, № 1 и 2 (1983) опубликованы работы, которые докладывались иа 4-м Международном симпозиуме по метатезису (г. Белфаст, сентябрь 1981 г.).
167. *Tanaka K., Tanaka K., Miyahara K.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 666 (1980).
168. *Tanaka K., Miyahara K., Tanaka K.*, Stud. Surf. Sci. Catal., **B7**, 1318 (1981).
169. *Tanaka K., Tanaka K., Miyahara K.*, J. Catal., **72**, 182 (1981).
170. *Tanaka K., Tanaka K., Miyahara K.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 314 (1979).
171. *Tanaka K., Miyahara K., Tanaka K.*, J. Mol. Catal., **15**, 133 (1982).
172. *Andreini A., Mole J. C.*, J. Colloid Interface Sci., 84, 57 (1981).
173. *Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н.* Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. — Новосибирск: Наука, 1980, гл. 6.
174. *Bencze L., Engelhardt J.*, J. Mol. Catal., **15**, 123 (1982).
175. *Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н.* — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 539.
176. *Startsev A. N., Kuznetsov B. N., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., **3**, 321 (1975).
177. *Schwartz J., Ward M. D.*, J. Mol. Catal., **8**, 465 (1980).
178. *Basset J., Mutin R., Descotes G., Sinon D.*, Comp. Rend., **C280**, 1181 (1975).
179. *Warwel S., Buschmeyer P.*, Angew. Chem. Int. Ed., **17**, 131 (1978).
180. *Du Plessis J. A. K., Heenop P. J., Pienaar J. J.*, S. Afr. J. Chem., **35**, 42 (1982).
181. *Grubbs R. H., Swetnick S., Su S. C.-H.*, J. Mol. Catal., **3**, 11 (1977).
182. *Шебалдова А. Д., Марьин В. И., Хидекель М. Л., Калечиц И. В., Курсков С. Н.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2509.
183. *Ward M. D.*, Diss. Abs., **B42**, 2366 (1981).
184. *Schwartz J., Ward M. D.*, пат. США 4260842 (1981); Chem. Abs., **95**, 42323 (1981).
185. *Pittman C. U., Honnick W. D., Wrighton M. S., Sanner R. D., Austin R. G.*, Fundamental Research Homogeneous Catalysis (Ed. by Tsutsui M.), Plenum, New York, 1979, Vol. 3, p. 603.
186. *Sanner R. D., Austin R. G., Wrighton M. S., Honnick W. D., Pittman C. U.*, Inorg. Chem., **18**, 928 (1979).
187. *Sanner R. D., Austin R. G., Wrighton M. S., Honnick W. D., Pittman C. U.*, Adv. Chem. Ser., **184**, 13 (1980).
188. *Budge J. R., Scott J. P., Gates B. C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **342** (1983).
189. *Deeba M., Streusand B. J., Schrader G. L., Gates B. C.*, J. Catal., **69**, 218 (1981).
190. *Effa J.-B. N'G., Lieto J., Aune J.-P.*, J. Mol. Catal., **15**, 367 (1982).
191. *Carlini C., Sbrana G.*, Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science (Ed. by Carraher C. E., Sheats J. E., Pittman C. U.), Marcel Dekker, 1982, p. 323.
192. *Braca G., Sbrana G., Carlini C., Ciardelli F.*, in: Catalysis: Heterogeneous

and Homogeneous (Ed. by Delmon B., Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 307.
193. *Carlini C., Braca G., Ciardelli F., Sbrana G.*, J. Mol. Catal., **2**, 379 (1977).
194. *Chiellini E., Carlini C.*, Makromol. Chem., **178**, 2545 (1977).
195. *Ciardelli F., Chiellini E., Carlini C., Nocci R.*, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **17**, 188 (1976).
196. *Braca G., Carlini C., Ciardelli F., Sbrana G.*, 6th Int. Conf. Catal., Imperial College, London, **A43** (July, 1976).
197. *Sbrana G., Braca G., Valentini G., Pazienza G., Altomare A.*, J. Mol. Catal., **3**, 111 (1977).
198. *Braca G., Carlini C., Ciardelli F., Sbrana G.*, Chim. Ind., **59**, 592 (1977).
199. *Braca G., Ciardelli F., Sbrana G., Valentini G.*, Chim. Ind., **59**, 766 (1977).
200. *Valentini G., Sbrana G., Braca G.*, J. Mol. Catal., **11**, 383 (1981).
201. *Takahashi N., Okura I., Keii T.*, J. Mol. Catal., **4**, 65 (1978).
202. *Паничев С. А., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* — Вестн. МГУ, сер. хим., 1978, т. 19, с. 730.
203. *Вдовин В. М., Федоров В. Е., Притула Н. А., Федорова Г. К.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 181.
204. *Лисичкин Г. В., Юффа А. Ю., Гурьев А. В., Денисов Ф. С.* — Вестн. МГУ, сер. хим., 1976, т. 17, с. 467.
205. *Жоров Ю. М., Шелков А. В., Панченков Г. М.* — Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1091.
206. *Tijero E., Castano F., Hermana E.*, in Catalysis (Ed. by Hightower J.), North-Holland, Amsterdam, 1972, pp. 32—505.
207. *Zakhariev A. I., Ivanova V. V.*, Dokl. Bolg. Akad. Nauk, **28**, 1059 (1975).
208. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 269.
209. *Потапов Г. П., Лукина В. Г., Ретунская З. К.* — Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 361.
210. *Сухобок Л. Б., Потапов Г. П., Лукша В. Г., Крутий В. Н., Полковников Б. Д.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 2307.
211. *Wiberg K. B., Connon H. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 5411 (1976).
212. *King R. B., Sweet E. M.*, J. Org. Chem., **44**, 385 (1979).
213. *Card R. J., Neckers D. C.*, J. Org. Chem., **43**, 2958 (1978).
214. *King R. B., Hanes R. M.*, J. Org. Chem., **44**, 1092 (1979).
215. *Grutsch P. A., Kutal C.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 893 (1982).
216. *Kumada M.*, Pure Appl. Chem., **52**, 669 (1980).
217. *Hayashi T., Nagashima N., Kumada M.*, Tetrahedron Lett., **21**, 4623 (1980).
218. *Terasawa M., Kaneda K., Imanaka T., Teranishi S.*, J. Organometal. Chem., **162**, 403 (1978).

Глава 10

ОКИСЛЕНИЕ И ГИДРОЛИЗ

Окисление углеводородов является важным промышленным процессом введения функциональных групп в углеводороды с образованием соединений, которые либо сами представляют собой ценные продукты, либо служат промежуточными для синтеза других продуктов. Открытие одностадийной реакции окислительного гидролиза этилена до ацетальдегида (Вакер-процесс) стимулировало широкую волну исследований по гомогенному катализу в конце 50-х годов. Появилось и несколько работ по закреплению катализаторов этой реакции, хотя для такого летучего продукта, как ацетальдегид, отделение от катализатора не столь уж важная проблема.

10.1. Окисление углеводородов

Ванадильные комплексы, закрепленные на полистироле, эффективны в эпоксидировании олефинов и циклоолефинов [1—3]. Для реакций на закрепленных катализаторах степень конверсии выше, чем для реакций на их гомогенных аналогах, однако не ясно, с чем это связано, поскольку в обоих случаях механизм, по-видимому, один и тот же. На закрепленных катализаторах линейные олефины менее активны, чем разветвленные, тогда как в гомогенных системах менее активны разветвленные олефины [1]. Селективность зависит от природы ванадильного комплекса. Так, $VOSO_4$ более активен и более селективен в образовании эпоксидов, чем $[VO(acac)_2]$ [2]. Ванадил можно закрепить на смоле, имеющей сульфонатные, ацетилацетонатные или этилендиаминные группы, причем в последнем случае закрепленный катализатор столь устойчив, что его можно многократно возвращать в цикл, прежде чем выщелачивание приведет к заметной потере активности [3].

Для ряда фталоцианиновых комплексов марганца, ванадия, железа, кобальта и никеля, закрепленных на полистироле, определена их активность как катализаторов окисления циклогексена. Окисление не было достаточно селективным и приводило в основном к циклогексен-3-олу-1 (18—30%) и циклогексен-3-ону-1 (~30%), а каталитическая активность закреплен-

ных комплексов лишь немного превышала эффективность соответствующих гомогенных аналогов. Закрепление осуществляют либо сульфированием полистирола действием хлорсульфированного металлокомплекса фталоцианина, либо конденсацией аминированного полимера в виде гранул с сульфированными металлфталоцианинами [4]. Фталоцианиновый комплекс кобальта наносили также на графит [4а].

Смешанные комплексы родия(I) и меди(II) катализируют окисление олефинов с концевыми двойными связями в метилкетоны под действием молекулярного кислорода [5]. Однако время жизни таких катализаторов сравнительно невелико. Полагая, что дезактивацию вызывает образование полиядерных частиц родия и что этот процесс можно предотвратить, если разделить активные центры путем закрепления, авторы работ [6, 7] получили закрепленные аналоги таких катализаторов по реакции

$$SiO_2 + (MeO)_3Si(CH_2)_3SH \xrightarrow[\text{кипячение}]{\text{ксилол}} \{Si\}\text{–}(CH_2)_3SH$$

$$\downarrow \text{свежеприготовленный } [Rh(CO)_2S'_n]BF_4\text{, аргон, } S' = \text{ТГФ или } EtOH$$

$$\left[(OC)_2Rh(\mu\text{-}S(CH_2)_3\{Si\})_2Rh(CO)_2\right] + \left[\{Si\}\text{–}(CH_2)_3S\text{–}Rh(S')(OC)(CO)\right] \quad (1)$$

Моноядерный продукт представляет собой первый пример мономерного родий(I)-сульфидного комплекса, устойчивого в присутствии только карбонильных лигандов без стабилизирующих лигандов типа фосфина или циклопентадиенила. Стабильность комплексов обеспечивает изолированное положение активных центров, предотвращающее димеризацию с отщеплением моноксида углерода. В присутствии меди(II), H^+ и O_2 мономерные частицы катализируют окисление гексена-1 в гексанон-2. Медь(II), закрепленная на поли-2-метил-5-винилпиридине, катализирует окисление кумола, а также метильной группы полимера с образованием фрагмента α-пиколиновой кислоты [8].

Эффективным катализатором окисления этилбензола оказался закрепленный кобальтовый(II) комплекс **1**, который можно многократно возвращать в цикл. Катализатор получают сополимеризацией мономеров диэтилового эфира винилфосфеновой кислоты и акриловой кислоты с последующей обработкой хлоридом кобальта(II) [9], а сшивки вводят размолом полимера с метилендиакриламидом в шаровой мельнице.

—CH_2CH———CH_2—CH
$(EtO)_2P$=O O=C—O
Co
O—C=O O=$P(OEt)_2$
—CH_2—CH—CH_2—CH_2

1

Окислительное сочетание ацетиленов можно катализировать комплексами меди:

$$2PhC{\equiv}CH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{катализатор Cu}} PhC{\equiv}C{-}C{\equiv}CPh + H_2O \qquad (2)$$

На 2-фенилпиридилзамещенном атактическом полистироле фиксируют медь, которая первоначально находится в форме хлорпроизводного меди(I) [10]. Полагают, что реакция протекает в соответствии со схемой 1. В последовательности превра-

Схема 1

щений этой схемы решающую роль играет стадия образования гидроксомостиковых частиц меди(II) под действием воды. Медный катализатор, закрепленный на N,N-диметиламинометилированном атактическом полистироле, особенно хорошо защищен от атаки молекулами воды [11], и для него наблюдаются высокие скорости реакции. Вероятно, благодаря гидрофобной природе полимера вблизи активного центра уменьшается концентрация воды, которая образуется в реакции, и тем самым снижается ее ингибирующее действие на координацию фенилацетилена.

Закрепленные на природных минеральных носителях комплексы K[Pd(ДМСО)Cl_3] и в меньшей степени K_2PdCl_4 и $PdCl_2$ намного эффективнее, чем их гомогенные аналоги, катализируют окислительное дегидрирование изопентенов в изопрен [12].

10.2. Разложение пероксидов

Изучено каталитическое действие в разложении пероксида водорода на воду и кислород ряда комплексов железа(III) состава *цис*-[Fe(тетрамин)$(OH)_2$]$^+$, где тетрамин — это тетрадентатный амин типа N,N′-бис(2-пиколил)этилендиамин, прикрепленный за счет электростатических сил к поли-L-глутамату или сульфату декстрана [13, 14]. Характеристики катализатора меняются в зависимости от типа связывания и природы носителя, что демонстрирует важность локального окружения каталитически активного центра. Хотя закрепленные системы имеют меньшие эффективные энергии активации, чем их гомогенные аналоги, они уступают последним по активности. Возможно, для этой реакции существенны тонкие особенности природы активного центра, который в случае полимера не столь жестко удерживает пероксидный субстрат, что и приводит к уменьшению энтропии активации лимитирующей стадии [13]. Когда ряд металлотетрафенилпорфиринов закрепили на оксиде алюминия и NiO, оказалось, что только кобальтовый комплекс увеличил скорость разложения пероксида водорода по сравнению со своим гомогенным аналогом; все остальные комплексы утратили активность [15].

Закрепленный на полистироле ацетат ванадила [реакция (3)] катализирует окисление ряда субстратов, в том числе ДМСО (в Me_2SO_2), ди-*н*-бутилового тиоэфира (в *н*-Bu_2SO) и циклогексена (в эпоксициклогексен), под действием *трет*-бутилпероксида, который при этом восстанавливается в *трет*-бутанол [16]. Хотя катализатор и теряет активность, это происходит в заметно меньшей степени, чем в случае его гомогенного аналога. При попытках возвратить катализатор в цикл

было обнаружено, что связь полимера с металлокомплексом разрывается.

$$2\,(P){-}CH_2{-}CH(COCH_3)_2 + [VO(acac)_2] \xrightarrow[\text{полистирол}]{(P)\,=\,\text{сшитый}} (P){-}CH_2{-}(acac)_2VO{-}CH_2{-}(P) + 2acacH \quad (3)$$

Ряд трехъядерных карбоксилатных комплексов $[M_3O(O_2CR)_6\cdot(H_2O)_3]^{n+}$, где $M=V$, Cr, Mo, Mn, Ru, Co, и Rh, электростатически закрепленных на катионообменной смоле, катализирует окисление циклогексена гидропероксидом кумола:

$$PhCMe_2OOH + C_6H_{10} \xrightarrow[CHCl=CCl_2]{\text{катализатор}} PhCMe_2OH + C_6H_{10}O + (PhOH + Me_2CO) \quad (4)$$

(побочный продукт)

Активность зависит от природы металла в последовательности Co<V<Rh<Ru<Cr<Mn<Mo [17]. Закрепление ацетата (тетрафенилпорфинато) марганца (III) на изоцианидном полимере значительно повышает активность комплекса в эпоксидировании циклогексена [17а]. Роль носителя состоит в изоляции марганцевых центров и предотвращении образования относительно неактивных μ-оксодимерных производных марганца (IV). Разложение *трет*-бутилгидропероксида катализируют комплексы меди, закрепленные на фосфинированном поливинилхлориде, $[((P){-}PPh_2)_nCu_4Cl_4]$ и $[((P){-}PPh_2)_nCu_3Cl_4]$, и дитиоленовые металлокомплексы, закрепленные на фосфинированном полимере [18, 19].

10.3. Окисление органических соединений

Важную роль природы носителя в реакциях окисления при катализе Cu(II) хорошо иллюстрирует окисляющая способность меди(II), закрепленной на поли-L-гистидине. Этот носитель промотирует окисление отрицательно заряженных и нейтральных субстратов и ингибирует окисление положительно заряженных субстратов [20, 21]. Однако попытка осуществить стереоселективное окисление пероксидом водорода L(+)-аскорбиновой кислоты с использованием комплекса $[Fe(tetrapy)\cdot(OH)_2]^+$, закрепленного на частично упорядоченных поли-L-глутамате или поли-D-глутамате, не привела к стереоселективности в продукте [22]. Тем не менее константа скорости второ-

го порядка для комплекса, фиксированного на поли-D-глутамате, была больше. Можно считать, что хиральные полимерные остатки, примыкающие к каталитически активному центру, все же играют важную роль в катализе.

Обменом хлорид-ионов на $HCrO_4^-$ в смоле амберлист А-26 получили ее модификацию, легко окисляющую спирты в альдегиды и кетоны [23]. Эта смола не теряет заметно активности ни при хранении на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких недель, ни при кипячении в течение 5 ч в бензоле или гексане, а ее применение позволяет легко выделять продукты реакции.

Эффективные катализаторы окисления меркаптанов должны иметь как окисляющие, так и оснóвные центры для кооперативного действия. Такое требование очевидно из механизма реакции окисления [реакции (5) и (6)], и ему удовлетворяют катализаторы, которые получают закреплением тетракарбокси- или тетраминофталоцианиновых комплексов Co(II) на поливи-

$$2RSH + OH^- \longrightarrow 2RS^- + 2H_2O \quad (5)$$

$$2RS^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O_2 + 2OH^- \quad (6)$$

ниламине или полиакриламиде, содержащих оснóвные центры [24, 25]. В эти системы не нужно дополнительно вводить основания. Их высокую активность обеспечивают образующиеся на носителе реакционноспособные моноядерные супероксидные частицы кобальта(II). Более низкая эффективность соответствующих гомогенных систем обусловлена менее активными димерными пероксидными частицами CoOOCo в растворе [25]. Аналогично ведут себя фиксированные на полимерах тетрафенилпорфириновые и фталоцианиновые комплексы кобальта [26].

Значительное повышение селективности в окислении 2,6-диметилфенола наблюдается при переходе от растворимых комплексов кобальта к закрепленному комплексу [Co(Ⓟ—saldpt)], полученному по реакции [27]

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CH_2X + NH(CH_2CH_2CN)_2 \xrightarrow[\text{полистирол; } X = Cl, I]{\text{Ⓟ = сшитый}} \text{Ⓟ}-C_6H_4-CH_2N(CH_2CH_2CN)_2$$

$$\downarrow BH_3, \text{ ТГФ}$$

$$\text{Ⓟ}-C_6H_4-CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$$

$$\downarrow + \text{салициловый альдегид} + CoCl_2$$

$$[Co(\text{Ⓟ}-saldpt)] \quad (7)$$

Отношение 3,3′,5,5′-тетраметилдифенилхинона (ДФХ) к 2,6-диметил-1,4-бензохинону (ДМБХ) в продуктах значительно выше для закрепленного катализатора. Этот результат можно объяснить, исходя из свободнорадикальной природы реакции. Низкие концентрации кобальта на полимере повышают вероятность рекомбинации двух радикалов с образованием ДФХ, тогда как при более высоких концентрациях кобальта и в растворе растет вероятность столкновения органического радикала с кобальтом(II) и образуется больше ДМБХ [27]. Таким образом, хотя для свободнорадикальных реакций образование ряда продуктов относится к числу их недостатков, закрепление катализатора может предоставлять значительные возможности для изменения селективности.

Добавки SiO_2, γ-Al_2O_3 и активного угля существенно промотируют катализируемое $FeCl_3$ окисление 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина в 3,5-ди-*трет*-бутоксибензохинон молекулярным кислородом в тетрагидрофуране [27а]. При этом $FeCl_3$ адсорбируется на подложке, причем степень адсорбции растет в ряду $SiO_2 \ll Al_2O_3 < C$. Однако степень адсорбции не может быть определяющим фактором, поскольку оксид кремния наиболее активен как носитель; несомненно, важную роль играет доступность активных центров для реагентов. Это подтверждается меньшей активностью угля, адсорбирующего катализатор внутри пор, что препятствует контакту его с реагентами.

Закрепление меди(II) на полистироле, функционализированном имидазольными лигандами, приводит к катализатору, эффективному в окислении 2,6-диметилфенола в основном до ДФХ, однако со скоростью, составляющей ~1% скорости реакции в соответствующей гомогенной системе [28]. Если в качестве носителя используется привитый сополимер стирола и 4-винилпиридина на шариках непористого оксида кремния, то активность растет и достигает 70% активности гомогенного катализатора [29]. Хлорид меди, фиксированный на пиридилзамещенных полимерах, катализирует окисление 1,2-дигидроксибензола в *орто*-хинон [30]:

$$\text{Ⓟ—py} + CuCl \xrightarrow{MeCN} [(\text{Ⓟ—py})CuCl] \xrightarrow[CH_2Cl_2]{O_2} [(\text{Ⓟ—py})CuCl_2] + \\ + [(\text{Ⓟ—py})Cu\langle O_2 \rangle Cu(\text{py—Ⓟ})] \quad (8)$$

10.4. Окисление неорганических соединений

Волокна сшитого сульфированного полистирола, пропитанные водным раствором хлорида палладия(II), катализируют окисление моноксида углерода до CO_2 с конверсией 98% [31].

В окислении CO действием N_2O при 150 °C ацетат меди(II), нанесенный на SiO_2, проявляет поразительно высокую активность по сравнению с обычным катализатором — аммином меди(II), также фиксированным на оксиде кремния [32]. Высокая активность обусловлена димерной природой меди(II) на носителе. Тетрафенилпорфиринкобальт, нанесенный на TiO_2, эффективно катализирует окисление моноксида углерода при комнатной температуре [32а], в то время как порфириновые комплексы родия и иридия на угле промотируют электрохимическое окисление моноксида углерода [32б].

Медь(II) на поли-4-винилпиридине и полистироле с 2,2′-дипиридильными заместителями катализирует окисление тиосульфата, тритионата и тетратионата в сульфат [33—37]:

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (9)$$

Эффективность катализатора растет с уменьшением размера частиц. Хотя начальные скорости реакции на закрепленных катализаторах меньше, чем на их растворимых аналогах, скорость в гомогенных системах быстро падает, так что при катализе закрепленными комплексами общая скорость оказывается больше [33]. Это связано с пониженной устойчивостью закрепленных комплексов и замещением азотных лигандов в реакции с тиосолями. Однако на полимере эта реакция легко идет в обратном направлении после окисления тиосоли, что и сохраняет активность меди(II). Дальнейшее повышение активности достигается, когда в качестве подложки для сульфата меди(II) используется сшитый поли-4-винилпиридин. В этой закрепленной системе 2 медь(II) легко становится координационно-ненасыщенной [36].

$$—(—CH_2—CH—)_n—(—CH_2—CH—)_m—(—CH_2—CH—)_l—$$

2

Поли-4-винилпиридин, кватернизованный 1,2-дибромэтаном в присутствии ионов меди(II), выступающих в качестве шаблона, еще больше повышает активность катализатора в реакции с тиосульфатом [36]. Вероятно, это связано с тем, что четвертичные соли аммония электростатически притягивают тиосоли. Однако в случае $S_3O_6^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ активность катализатора уменьшается. По-видимому, для этих больших анионов стерические препятствия в сшитом полимере оказываются более существенным фактором, чем электростатическое притяжение ониевого центра.

10.5. Хлорирование

Хлорирование алканов смесью комплексов платины(II) и платины(IV), действующих как катализатор и окислитель соответственно, — хорошо известная гомогенная реакция [38]. Сравнительно недавно показано [39, 39а], что эта же система, нанесенная на оксид кремния, активна в хлорировании метана. Титан(IV), закрепленный на оксиде кремния, $[(\{Si\}—O)_nTiCl_{4-n}]$, и на полистироле с циклопентадиенильными заместителями, $[(Ⓟ—CH_2C_5H_4)TiCl_2Cp]$ и $[(Ⓟ—CH_2C_5H_4)_2TiCl_2]$, эффективно катализирует **гидроалюминирование олефинов алюмогидридом лития [40]:**

$$CH_2{=}CH(CH_2)_nCH{=}CH_2 \xrightarrow[Ti^{IV}]{LiAlH_4\ (al\text{-}H)} al(CH_2)_{n+2}CH{=}CH_2 \xrightarrow{LiAlH_4,\ Ti^{IV}} al(CH_2)_{n+4}al \quad (10)$$

В реакции с галогенами алюмогидридная группа этого продукта замещается галогенидной группой, и, следовательно, реакцию (10) можно использовать в синтезе ω-галогензамещенных олефинов с концевыми двойными связями и α,ω-замещенных алканов. Поскольку на протекание реакции (10) влияют как объемистость олефина, так и природа подложки, закреплением титана(IV) можно промотировать образование моноалюминированного продукта и получать таким путем ω-галогензамещенные олефины с концевыми двойными связями [40].

10.6. Окислительный аммонолиз*

Оксид ванадия, нанесенный на $SiO_2 — Al_2O_3$ или γ-Al_2O_3 [41], катализирует окислительный аммонолиз алканов с образованием нитрилов.

10.7. Гидроксилирование ароматических соединений

Закрепленный на оксиде кремния пирокатехиновый комплекс железа(III) катализирует гидроксилирование бензола

* Подробнее о реакции окислительного аммонолиза на примере синтеза акрилонитрила из пропилена

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 \xrightarrow{O_2,\ катализатор} CH_2{=}CHCN$$

см. в работе: *Wiseman P.*, Chemistry in Britain, 23, 1198 (1987) и цитированную там литературу. — *Прим. перев.*

под действием пероксида водорода с образованием фенола [42]:

$$PhH + H_2O_2 \xrightarrow{\text{катализатор Fe(III)}} PhOH + H_2O \quad (11)$$

Закрепление катализатора избавляет от необходимости работать в двухфазной водно-органической системе. Гидроксилирование анизола пероксидом водорода в присутствии железа(III), фиксированного на полимере **3**, приводит к метоксифенолам с 95%-ным выходом [43].

$$\left(-CH_2-CH- \left[-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(OH)_2 \right]_a \right)_n$$

3

10.8. Гидроксилирование олефинов

Гидроксилирование, или окислительный гидролиз, олефинов, — одна из первых реакций с участием гомогенного катализатора, осуществленная в промышленных масштабах. Она известна как Вакер-процесс одностадийного получения ацетальдегида из этилена [44—48]. Хотя продукт летуч и его, следовательно, легко выделять, для этой реакции проведено несколько исследований с применением закрепленных катализаторов. Такие катализаторы могли быть полезными, если бы оказались достаточно селективными в реакциях с высшими олефинами.

Полимеры, содержащие боковые цепочки с группами $—CH_2CN$, реагируют с хлоридом палладия(II), образуя $[(Ⓟ—CH_2CN)_2PdCl_2]$. Этот комплекс катализирует не только окисление этилена в ацетальдегид, но и образование бутаналя в результате реакции сочетания двух этиленовых фрагментов [49]. В гомогенной системе такой реакции не наблюдается. Полистирольная смола с четвертичными аммониевыми функциональными группами (амберлист А-27), на которую нанесен $[PdCl_4]^{2-}$ ионным обменом, эффективна в окислительном гидролизе этилена в присутствии меди(II), окисляющей образующийся палладий(0) в объеме всей установки [50]. Система практически не отличается от гомогенной по селективности, а конверсия олефина может быть полной. В газофазном окислении этилена в ацетальдегид при 95—155 °С высокую каталитическую активность проявляет сульфат палладия(II), фиксиро-

ванный на силикагеле, если его промотировать азотной кислотой [51]. Для повторного окисления Pd(0), образующегося в ходе Вакер-процесса, кроме меди(II) могут быть использованы и другие реагенты. Предпринята попытка встроить окисляющий агент непосредственно в носитель в форме *пара*-хинонных групп, как в соединениях **4** и **5** [52].

4 5

Оба полимера в сочетании с палладием(II) образуют катализатор, работающий в отсутствие $CuCl_2$. Скоростьопределяющей стадией в этой системе является, по-видимому, повторное окисление хинона.

10.9. Карбоксилирование олефинов и ароматических соедииеиий

Процесс карбоксилирования олефинов [реакция (12)] формально очень напоминает реакцию гидроксилирования, и в нем также эффективны палладиевые(II) катализаторы:

$$CH_2{=}CH_2 + RCOOH \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2} CH_2{=}CHOCOR + H_2O \qquad (12)$$

Закрепленный на ПВХ хлорид палладия(II) с высоким выходом и селективно катализирует гидрокарбоксилирование (R=H) нонена-1 в *н*-$C_9H_{19}COOH$ [53]. Иммобилизованные на фосфинированном полистироле комплексы палладия(II) более селективны, чем гомогенные катализаторы $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, в образовании этилгексаноата из пентена-1 при его этоксикарбонилировании в растворе этанол — ТГФ (1 : 1) [54, 55].

Ацетоксилирование ароматических соединений на палладиевых(II) катализаторах представляет особый интерес, поскольку его отличает аномально высокая *мета*-селективность. Она сохраняется и при фиксации ацетата палладия(II) на поли-4-винилпиридине. Этот катализатор можно использовать несколько раз, причем его активность почти не меняется от опыта к опыту [56].

10.10. Реакции обмена простых и сложных виниловых эфиров

На комплексах палладия(II) легко протекают реакции обмена простых и сложных виниловых эфиров [48]:

$$CH_2{=}CHCOOR + R'COOH \rightleftharpoons CH_2{=}CHCOOR' + ROH \quad (13)$$

$$CH_2{=}CHOR + R'OH \rightleftharpoons CH_2{=}CHOR' + ROH \quad (14)$$

Комплексы палладия(II), нанесенные на активированный уголь [57] или прикрепленные к анионообменным смолам, катализируют реакцию (13) [58], тогда как палладиевые группы на фосфинированном оксиде кремния легко катализируют реакцию (14) [59].

10.11. Гидролиз нитрилов

Амиды можно получать гидролизом нитрилов в присутствии палладия(II). Дипиридильные комплексы палладия(II) на полистироле типа $[Pd(Ⓟ{-}bipy)Cl(OH)]_n$ действуют как эффективные закрепленные катализаторы этой реакции [60].

10.12. Нуклеофильное замещение ацетатных групп

Замещение ацетатных групп другими нуклеофилами представляет собой важный в органической химии путь синтеза. В качестве катализатора реакции можно использовать комплексы палладия(0). Закрепленные на фосфинированном силикагеле или полистироле, они не только сохраняют свою активность, но в отличие от гомогенных аналогов могут иметь бóльшую селективность, поскольку ее можно направленно менять с помощью стерических факторов [61]. Это хорошо иллюстрируют реакции (15) и (16), катализатор для которых получен обработкой фосфинированного носителя действием $[Pd(PPh_3)_4]$:

$$\text{(CH}_2\text{=CH–(CH}_2)_n\text{–CH}_2\text{OAc)} + Na^+\,{}^-CH(SO_2Ph)COOMe \xrightarrow[2)\ 6\%\ Na/Hg]{1)\ \text{катализатор } Pd^0 \text{ в ТГФ}} \ldots COOMe + \ldots COOMe \quad (15)$$

$[Pd(PPh_3)_4]$	69%	31%	(15)
Pd^0 на фосфинированном полистироле	80%	20%	

$$\text{COOMe-циклогексен-OAc} + Et_2NH \xrightarrow[Pd^0 \text{ в ТГФ}]{\text{катализатор}} \text{COOMe-циклогексен-}NEt_2\ (cis) + \text{COOMe-циклогексен-}NEt_2\ (trans) \quad (16)$$

$[Pd(PPh_3)_4]$	67%	33%
Pd^0 на фосфинированном полистироле	100%	0%
Pd^0 на фосфинированном силикагеле	100%	0%

Такие катализаторы сохраняются без потери активности на воздухе вплоть до двух месяцев, тогда как $[Pd(PPh_3)_4]$ на воздухе быстро разлагается.

10.13. Стереоселективный гидролиз сложных эфиров

Если удастся гидролизовать энантиоселективно один из изомеров эфиров D,L-смеси аминокислот быстрее, чем другой, то можно будет легко выделить более ценную L-аминокислоту. Действительно, закрепленные на полистироле комплексы меди и никеля

Ⓟ$-(C_6H_4$-*n*$)-CH_2$-L-Cys$(CH_2CH_2NH_2)$OH и Ⓟ$-(C_6H_4$-*n*$)-CH_2$-L-Cys(CH_2COOH)OH

катализируют гидролиз метиловых эфиров L-фенилаланина и L-гистидина в значительно большей степени, чем D-энантиомеров. Следовательно, энантиоселективность при гидролизе эфиров может быть доступным методом энантиомерного обогащения [62]. Сходную реакцию осуществили на хиральных комплексах, полученных сополимеризацией 4-$CH_2{=}CHC_6H_4CH_2$-His-OMe, $CH_2{=}CH(CH_3)COOCH_2CH_2OH$ и $(CH_2{=}CH(CH_3)\cdot COOCH_2)_2$ с последующим нанесением никеля(II) на полимер. При гидролизе D-изомер His-OMe реагирует быстрее, чем L-изомер, так что, проводя реакцию в колонке, можно получать в ней чистый L-изомер из D,L-смеси [63, 64].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Linden G. L.*, Diss. Abs., **B37**, 2287 (1976).
2. *Linden G. L., Farona M. F.*, Inorg. Chem., **16**, 3170 (1977).
3. *Linden G. L., Farona M. F.*, J. Catal., **48**, 284 (1977).
4. *Gebler M.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 2759 (1981).

4а. *Побединский С. Н., Трофименко А. А., Бычкова Л. Р.* — Изв. вузов, **26**, 316 (1983).

5. *Mimoun H., Machirant M. M. P., de Roch I. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 5437 (1978).
6. *Nyberg E. D., Drago R. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 4966 (1981).
7. *Nyberg E. D., Drago R. S.*, AD-A 102995 Report (1981); Chem. Abs., **96**, 92357 (1982).
8. *Беренцвейг В. В., Доценко О. Е., Кокорин А. И., Копылова В. Д., Фрумкина Е. Л.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 2211.
9. *Efendiev A. A., Shakhtakhtinsky T. N., Mustafaeva L. F., Shick H. L.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **19**, 75 (1980).
10. *Meinders H. C., Prak N., Challa G.*, Makromol. Chem., **178**, 1019 (1977).
11. *Challa G., Meinders H. C.*, J. Mol. Catal., **3**, 185 (1977).
12. *Погожильский В. В., Усов Ю. Н., Вайстуб Т. Г., Скворцова Е. В.* — Научные основы переработки нефти н газа. Нефтехимия, 1977, с. 142.
13. *Barteri M., Pispisa B.*, Gazz. Chim. Ital., **106**, 499 (1976).
14. *Barteri M., Farinella M., Pispisa B.*, Biopolymers, **16**, 2569 (1977).
15. *Mochida I., Yasutake A., Fujitsu H., Takeshita K.*, J. Phys. Chem., **86**, 3468 (1982).

16. *Bhaduri S., Ghosh A., Khwaja H.*, J. Chem. Soc. Dalton, 447 (1981).
17. *Szymanska-Buzar T., Ziolkowski J. J.*, J. Mol. Catal., **11**, 371 (1981).
17a. *Van der Made A. W., Smeets J. W. H., Nolte R. J. M., Drenth W.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1204 (1983).
18. *Abdulla K. A., Allen N. P., Badran A. N., Burns R. P., Dwyer J., McAuliffe C. A., Toma N. D. A.*, Chem. Ind., 273 (1976).
19. *Burns R. P., Dwyer J., McAuliffe C. A.*, 17th Int. Coord. Chem. Conf., Hamburg, p. 36, 1976.
20. *Levitzki A., Pecht I., Anbar M.*, Nature, **207**, 1386 (1965).
21. *Pecht I., Levitzki A., Anbar M.*, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1587 (1967).
22. *Barteri M., Pispisa B., Primiceri M. V.*, J. Inorg. Biochem., **12**, 167 (1980).
23. *Cainelli G., Cardillo G., Orena M., Sandri S.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 6737 (1976).
24. *Schutten J. H., Zwart J.*, J. Mol. Catal., **5**, 109 (1979).
25. *Zwart J., Van Wolput J. H. M. C.*, J. Mol. Catal., **5**, 235 (1979).
26. *Rollman L. D.*, 7th Int. Conf. Organometal. Chem., Venice, p. 229, 1975.
27. *Drago R. S., Gaul J., Zombeck A., Straub D. K.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 1033 (1980).
27a. *Funabiki T., Sugimoto T., Yoshida S.*, Chem. Lett., 1097 (1982).
28. *Hulsbergen F. B., Manassen J., Reedijk J., Welleman J. A.*, J. Mol. Catal., **3**, 47 (1977).
29. *Verlaan J. P. J., Bootsma J. P. C., Challa G.*, J. Mol. Catal., **14**, 211 (1982).
30. *Rogic M.*, 12th Sheffield-Leeds Int. Symp. Organometal. Inorg. Cat. Chem., 1983.
31. *Sheraine K., Tamura Y.*, японск. пат. 7444992 (1974); Chem. Abs., **81**, 126379 (1974).
32. *Kakuta N., Kazusaka A., Miyahara K.*, Chem. Lett., 913 (1982).
32a. *Mochida I., Suetsugu K., Fujitsu H., Takeshita K.*, Chem. Lett., 177 (1983).
32б. *Van Baar J. F., Van Veen J. A. R., Van der Eijk J. M., Peters T. J., De Wit N.*, Electrochim. Acta, **27**, 1315 (1982).
33. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **7**, 389 (1980).
34. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, Prepr. Canad. Symp. Catal., **6**, 44 (1979).
35. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **8**, 339 (1980).
36. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **11**, 9 (1981)
37. *Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.*, J. Mol. Catal., **12**, 197 (1981).
38. *Webster D. E.*, Adv. Organometal. Chem., **15**, 147 (1977).
39. *Tret'yakov V. P., Zimtseva G. P., Rudakov E. S., Osetskii A. N.*, React. Kinet. Catal. Lett., **12**, 543 (1979).
39a. *Третьяков В. П., Осецкий А. Н.* — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1126.
40. *Sato F., Ishikawa H., Takahashi Y., Muira M., Sato M.*, Tetrahedron Lett., 3745 (1979).
41. *Sze M.*, пат. США 4284781 (1981); Chem. Abs., **95**, 157487 (1981).
42. *Tamagaki S., Hotta K., Tagaki W.*, Chem. Lett., 651 (1982).
43. *Suh J., Kim K. Y.*, Bull. Korean Chem. Soc., **1**, 113 (1980); Chem. Abs., **94**, 102388 (1981).
44. *Smidt J.*, Chem. Ind. (London), 54 (1962).
45. *Smidt J., Hafner W., Sieber R., Sedlmeier J., Sabel A.*, Angew. Chem. Int. Ed., **1**, 80 (1962).
46. *Aguilo A.*, Adv. Organometal. Chem., **5**, 321 (1967).
47. *Hartley F. R.*, Chem. Rev., **69**, 799 (1969).
48. *Henry P. M.*, Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1980, Chapter 2.
49. *Kraus M., Tomanova D.*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 1781 (1974).
50. *Linarte-Lazcano R., Valle-Macchorro J., Cuatecontzi D.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by Delmon B., Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 467.

51. *Liu K. H.-D., Fujimoto K., Kunugi T.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **16**, 223 (1977).
52. *Arai H., Yashiro M.*, J. Mol. Catal., **3**, 427 (1978).
53. *Попченко М. Р., Манаков М. Н., Тарасова Т. И.* — Нефтепереработка и нефтехимия (Москва), 1982, с. 37.
54. *Pittman C. U., Wilemon G. M., Ng Q. Y., Flowers L. I.*, Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Polym. Preprint, **22**, 153 (1981).
55. *Pittman C. U., Ng Q. Y.*, пат. США 4258206 (1981); Chem. Abs., **94**, 208332 (1981).
56. *Eberson L., Jonsson L.*, Acta Chem. Scand., **B30**, 579 (1976).
57. *Blum K., Strasser R.*, европ. пат. (Appl.) 54158 (1982); Chem. Abs., **97**, 151500 (1982).
58. *Allen N. P., Bamiro F. O., Dwyer J., Burns R. P., McAuliffe C. A.*, Inorg. Chim. Acta, **28**, 231 (1978).
59. *Chistyakov S. I., Semikolenov V. A., Likholobov V. A., Yermakov Yu. I.*, React. Kinet. Catal. Lett., **13**, 177 (1979).
60. *Gaset A., Constant G., Kalck P., Villain G.*, франц. пат. 2419929 (1979); Chem. Abs., **93**, 45991 (1980).
61. *Trost B. M., Keinan E.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 7779 (1978).
62. *Yamakov I. A., Berezin B. B., Belchich L. A., Davankov V. A.*, Makromol. Chem., **1980**, 799 (1979).
63. *Spassky N., Reix M., Guette J. P., Guette M., Sepulchre M. O., Blanchard J. M.*, Comp. Rendu, **287**, 589 (1978).
64. *Spassky N., Reix M., Sepulchre M. O., Guette J. P.*, Makromol. Chem., **184**, 17 (1983).

Глава 11

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ОБЛАСТИ

В этой главе мы сделаем некоторые выводы на основании работ, уже выполненных в области закрепленных металлокомплексных катализаторов, и попытаемся наметить тенденции развития исследований в будущем.

11.1. Последовательные многостадийные реакции

Многие каталитические процессы, представляющие интерес в химии, включают превращение одного вещества в другое с последующей конверсией его в третье соединение. При этом на обеих стадиях используют совершенно разные катализаторы. Понятно, что предпочтительным был бы такой процесс, в котором оба катализатора были бы закреплены на одной и той же подложке и продукт первой реакции использовался бы как субстрат второй. Такие идеи уже разработаны для реакций, катализируемых иммобилизованными ферментами [1]. Так, глюкоза может быть превращена в глюкозо-1-фосфат, а затем в глюкозо-6-фосфат под действием гексокиназы и глюкозо-6-фосфат-изомеразы, закрепленных на одной и той же полистирольной матрице.

Совершенно очевидно, что фиксация на одном носителе двух разных металлокомплексных центров — намного более сложная задача, чем раздельное использование этих же комплексов в реакциях, проводимых в разных сосудах. Из возникающих при этом проблем отметим следующие:

1. Катализаторы могут действовать не независимо, а совместно, например лиганды одного катализатора могут влиять на функционирование второго активного центра.

2. Возможно, какой-то катализатор будет разрушаться под действием продуктов, образующихся на другом катализаторе.

3. Нельзя исключить образования дополнительных побочных продуктов вследствие того, что один катализатор будет промотировать еще какие-либо превращения продуктов реакции другого катализатора.

4. Лишь для ограниченного числа процессов условия протекания одной реакции (температура, давление, растворитель и т. д.) совпадают с условиями второй реакции.

Ряд последовательных многостадийных реакций изучали с целью выяснить, можно ли осуществить их «в одном сосуде» [2—11]. В последовательности циклоолигомеризация — гидроформилирование бутадиена [реакция (1)] один из продуктов

первой реакции, винилциклогексен, затем селективно гидроформилируется по концевой двойной связи с образованием линейного и разветвленного альдегидов **1** и **2**, которые можно легко отделить от циклических полиолефиновых продуктов первой стадии — циклоолигомеризации [2—5].

(1) или (2) → CHO (**1**) + CHO (**2**) + ... + ... (1)

(1) $[(Ⓟ(PPh_2)_2Ni(CO)_2 / PPh_2)_3RhH(CO)]$

(2) $[(Ⓟ—PPh_2)_2Ni(CO)_2]$ и $[(Ⓟ—PPh_2)_3RhH(CO)]$

100 °C, 24 ч; затем 70—80 °C
3447 кПа H_2/CO (1:1), 18 ч

Оба катализатора, $[(Ⓟ—PPh_2)_2Ni(CO)_2]$ для циклоолигомеризации и $[(Ⓟ—PPh_2)_3RhH(CO)]$, можно закрепить на одном и том же полистирольном носителе или фиксировать на двух отдельных, которые затем смешиваются в реакторе [2, 3].

Изучалась также последовательная многостадийная реакция циклоолигомеризации — гидрирования бутадиена [2—5]:

(1) или (2) → [... + ... + ...] (2).
25—29% 53—60% 1—22%
3 **4** **5**

→ ... + ... + ...

100 °C, 24 ч; затем 50 °C
1723,5 кПа H_2, 4 ч

(1) $[(Ⓟ(PPh_2)_2Ni(CO)_2 / PPh_2)_3RhCl]$

(2) $[(Ⓟ—PPh_2)_2Ni(CO)_2]$ и $[(Ⓟ—PPh_2)_3RhCl]$

Циклоолигомеризация [реакция (1)] идет на $[(Ⓟ—PPh_2)_2Ni(CO)_2]$, а ее продукты гидрируются на катализаторе $[(Ⓟ—PPh_2)_3RhCl]$.

Хотя никель(0) и родий(I) не мешают действию друг друга, система утрачивает активность через 1100—1500 каталитических циклов из-за дезактивации никелевого катализатора. Предметом исследований была и такая многостадийная реакция, как селективное гидрирование полиолефинов, образующихся в реакции (2), в моноолефины на катализаторе [(Ⓟ—$PPh_2)_2Ru(CO)_2Cl_2$] по реакции (3) [2]:

(1) или (2) → [3 + 4 + 5] (3)

100 °C, 24 ч; затем 160 °C
1034 кПа H_2

(1) [(Ⓟ($PPh_2)_2Ni(CO)_2$ / $PPh_2)_2Ru(CO)_2Cl_2$]

(2) [(Ⓟ—$PPh_2)_2Ni(CO)_2$] и [(Ⓟ—$PPh_2)_2Ru(CO)_2Cl_2$]

При этом циклоолигомеры **3**, **4** и **5** селективно гидрируются в моноолефины с выходом 95%, при условии, что соотношение P·Ru поддерживается высоким (бóльшим, чем 8 : 1).

Хотя оба комплекса можно присоединить к одной и той же полимерной бусинке, управлять селективностью в последовательных реакциях легче, если катализаторы закреплены на отдельных бусинках. Это дает возможность менять независимо как соотношение лиганд : металл, так и природу лигандов. Например, [(Ⓟ—$PPh_2)_2Ni(CO)_2$] проявляет высокую селективность в образовании винилциклогексена при циклоолигомеризации бутадиена, если давление моноксида углерода мало. В таком случае, используя [(Ⓟ—$PPh_2)_3RhH(CO)$] при большом соотношении фосфор : родий, можно получить продукт с концевой альдегидной группой с высокой селективностью в реакции циклоолигомеризации — гидроформилирования:

(1), (2) → основной продукт → основной продукт (CHO) (4)

(1) [(Ⓟ—$PPh_2)_2Ni(CO)_2$] и [(Ⓟ—$PPh_2)_3RhH(CO)$]

(2) 115 °C, CO, 24 ч; затем 1723,5 кПа H_2/CO, 70 °C

Последовательность линейная олигомеризация бутадиена — гидроформилирование осуществлена сочетанием закрепленного

на полимере никель-бромидного катализатора, восстановленного затем борогидридом натрия, с родиевым(I) катализатором гидроформилирования [9]:

Сложная смесь продуктов (5)

~50%

(1) $[(Ⓟ{-}PPh_2)_2NiBr_2] + NaBH_4$ и $[(Ⓟ{-}PPh_2)_3RhH(CO)]$

(2) 100 °C, 24 ч; затем 65—70 °C 3447 кПа H_2/CO

Серию последовательных превращений бутадиена (линейная олигомеризация — ацетоксилирование — гидрирование) провели на закрепленной каталитической системе палладий(II) — **родий(I) [10]**:

(1) или (2), (3)

OAc + OAc

OAc + OAc (6)

(1) $[(Ⓟ(PPh_2)_2PdCl_2)(PPh_2)_3RhCl]$ или

(2) $[(Ⓟ{-}PPh_2)_2PdCl_2]$ и $[(Ⓟ{-}PPh_2)_3RhCl]$ с HOAc, Et_3N

(3) 100 °C, 24 ч; затем 2413 кПа H_2, 50 °C, 4 ч

Последовательный трехстадийный синтез 2-этилгексаналя из пропилена представлен реакцией

$+ H_2 + CO$

стадия 1

CHO —альдольная конденсация, стадия 2→ CHO —H_2, стадия 3→ CHO (основной продукт) (7)

+

CHO —альдольная конденсация, стадия 2→ CHO —H_2, стадия 3→ CHO

Все ее стадии, за исключением последней, — это стадии превращения пропилена в нитро-2-этилгексанол, так называемого Альдокс(Aldox)-процесса [11]. Многофункциональный катализатор родий(I)-вторичный амин для реакции (7) получен по реакции

$$\text{Ⓟ}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2Cl \xrightarrow[2)\ [Rh(PPh_3)_2Cl(CO)]]{1)\ LiPPh_2} \text{Ⓟ}\begin{cases} (\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2PPh_2)_2Rh(CO)Cl \\ -C_6H_4\!-\!CH_2Cl \end{cases}$$

$$\xrightarrow{EtNH_2} \text{Ⓟ}\begin{cases} (\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2PPh_2)_2Rh(CO)Cl \\ -C_6H_4\!-\!CH_2NHEt \end{cases} \qquad (8)$$

Начальную стадию гидроформилирования катализирует родиевый комплекс. Образующийся альдегид претерпевает альдольную конденсацию под действием вторичных аминогрупп, а альдольные продукты затем гидрируются на родии(I). Аминные лиганды не конкурируют с фосфиновыми за каталитически активный родиевый центр, поскольку в продуктах спирты отсутствуют [12, 13]. Аминогруппы в принципе могли бы промотировать отщепление родия(I) от носителя. Чтобы воспрепятствовать этому, пытались проводить процесс на смеси катализаторов двух типов: на одних полимерных бусинках закрепляли комплекс родия, а на других — амин. Однако скорость реакции на смеси таких монофункциональных катализаторов по сравнению с бифункциональными уменьшилась в 5 раз на первой стадии, в 15 раз на второй стадии и в 30 раз на стадии гидрирования. Повышенная скорость первой стадии на бифункциональном катализаторе обусловлена увеличением полярности внутри бусинки полимера за счет аминогрупп. Увеличение скорости второй и третьей стадий связано с тем, что при использовании двух типов носителей возникают дополнительные диффузионные градиенты. Самая медленная стадия процесса — альдольная конденсация.

11.2. Повышение селективности

Перспектива легко решить проблему отделения катализатора от продуктов после завершения реакции была вначале единственным стимулом исследований по закрепленным катализаторам. Однако вскоре выяснилось, что селективность закрепленных катализаторов в ряде случаев значительно превышает

селективность их гомогенных аналогов; много таких примеров приводилось в гл. 6—10. На повышение селективности могут влиять несколько факторов.

1. Когда реагент представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь нескольких веществ, реакционная способность субстрата может зависеть от скорости его диффузии через носитель, причем некоторые субстраты могут вообще не реагировать. Так, из сопоставления селективностей в зависимости от размеров субстрата для гидрирования олефинов на закрепленном катализаторе $[Rh(Ⓟ{-}CH_2PPh_2)_3Cl]$ и гомогенном катализаторе $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ видно, что полистирольная матрица подавляет гидрирование объемистых олефинов (табл. 1) [14—16].

Таблица 1. Селективность, определяемая размерами молекулы субстрата, в гидрировании олефинов

Субстрат	Скорость (относительно циклогексена) в присутствии	
	$[Rh(Ⓟ{-}CH_2PPh_2)_3Cl]$	$[Rh(PPh_3)_3Cl]$
Гексен-1	2,5	1,4
Циклогексен	1	1
Циклододецен	0,22 (5)	0,67
Δ^2-Холестен	0,03	0,71

2. Подобным же образом при наличии смеси реагентов можно промотировать активность одного из реагентов относительно других, используя носители с разной полярностью. Другими словами, меняя полярность, можно индуцировать изменение относительных реакционных способностей субстратов. В качестве примера приведем многостадийную реакцию Фишера — Тропша, т. е. реакцию водорода с моноксидом углерода на катализаторе $[Fe_3(CO)_{12}]$. Когда $[Fe_3(CO)_{12}]$ закреплен на фоязите NaY, образуются углеводороды с длиной цепи по крайней мере до C_{11}, в то время как на силикагеле или оксиде алюминия образуются углеводороды с короткими цепями, не длиннее C_4 [17].

3. Полярность можно варьировать, меняя растворитель. Выбором подходящих сочетаний полярности растворителя и субстрата можно соответствующим образом менять градиент полярности, возникающий при диффузии субстрата из объема растворителя к активному центру, и таким путем изменять отно-

сительную реакционную способность субстратов. Рассмотрим эти эффекты на примере микропористых полистирольных носителей, набухающих в полярных растворителях типа этанола меньше, чем в бензоле. Этанол уменьшает размеры пор и тем самым увеличивает диффузионные ограничения. В результате скорость восстановления циклогексена в присутствии закрепленного $[(\text{Ⓟ}-CH_2PPh_2)_3RhCl]$ увеличивается в 2,4 раза (с учетом поправки на разницу скоростей в соответствующих гомогенных системах), если в качестве растворителя вместо бензола взять смесь бензол — этанол (1 : 1). Следовательно, несмотря на уменьшение набухаемости, возникает градиент полярности, который благоприятствует созданию большей концентрации олефина внутри носителя в присутствии этанола [16]. Как и следовало ожидать, прямо противоположная тенденция наблюдается для полярных олефинов типа аллилового спирта, который восстанавливается в 4,3 раза медленнее на $[(\text{Ⓟ}-CH_2PPh_2)_3RhCl]$ в смеси этанол — бензол (1 : 1), чем в чистом бензоле. В этом случае градиент полярности приводит к уменьшению концентрации аллилового спирта в полимере по сравнению с его концентрацией при использовании чистого бензола [16].

4. Стерические требования каталитического центра в комплексе, фиксированном на носителе, и в соответствующем гомогенном аналоге могут сильно различаться. Так, координационно-ненасыщенную частицу со стерически относительно доступным центром можно стабилизировать, закрепляя металлокомплекс на носителе. Наоборот, с помощью трехмерной структуры носителя можно создать дополнительные пространственные затруднения и таким путем повысить селективность. Сказанное выше хорошо иллюстрируется сравнением селективности, определяемой соотношением линейного и разветвленного продуктов, в гидроформилировании гексена-1: на $[Rh(\text{Ⓟ}-PPh_2)(CO)(acac)]$ она в 6 раз выше, чем в соответствующей гомогенной системе при одном и том же соотношении фосфор : родий (см. табл. 3 в разд. 8.2.2) [18]. Управлять селективностью, меняя пространственные требования активного центра, можно и в реакциях карбанионов с ацетатами диолефинов [реакция (15) в разд. 10.12]. Здесь отношение линейного продукта к разветвленному составляет 4 : 1 на закрепленных палладиевых(0) катализаторах, тогда как на гомогенных аналогах оно достигает лишь 2,2 : 1 [19].

5. На селективность реакции у данного центра может влиять и сам носитель. Так, 28%-ные оптические выходы получены на ахиральном комплексе родия(I), закрепленном на хиральной матрице, в реакции гидрирования α-фталимидоакриловой

кислоты в производное аланина при 50 °С и давлении водорода 1 атм [20]:

$CH_2{=}C(N\text{-phthalimido})CO_2Me \xrightarrow[H_2,\ 50\,°C]{OPPh_2\text{—}RhCl(PPh_3)_2 \text{ (на } CH_2 \text{ сахарного остатка, HO, HO, O)}} Me\text{—}\overset{*}{C}H(N\text{-phthalimido})\text{—}CO_2Me \quad (9)$

6. Когда для закрепления комплекса использованы эффективные полидентатные лиганды, положение равновесия между ионом металла и окружающими его лигандами существенно отличается от наблюдаемого для иона металла в гомогенном растворе. Несомненно, именно это происходит в случае родиевого(I) катализатора гидроформилирования, закрепленного на фосфинированных или аминированных полимерах, и отчасти объясняет, почему намного меньшие соотношения фосфор (или амин) : родий приводят к большему повышению селективностей по сравнению с гомогенными аналогами (см. табл. 3 в разд. 8.2.2) [18, 21].

11.3. Активность

Многие факторы, обеспечивающие повышение селективности, вместе с тем действуют отрицательным образом в том смысле, что они ингибируют реакции субстратов. При этом селективность достигается в результате большего подавления активности в нежелательных реакциях. Хотя как найдено, в общем случае реакции на закрепленных металлокомплексах протекают медленнее, чем в соответствующих гомогенных системах, есть и ряд важных исключений из этого правила, о которых шла речь в гл. 6—10. В реакциях, относящихся к числу таких исключений, действуют следующие факторы:

1. Координационно-ненасыщенные частицы иногда стабилизируются при их закреплении. Это, в частности, происходит в тех случаях, где координация обеспечивает разделение активных центров и ингибирует их дезактивацию в результате димеризации. Примером может служить поведение комплекса $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2H]$, который быстро теряет водород в растворе с образованием биядерного комплекса $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)\cdot(CO)_2Fe\text{—}Fe(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$, тогда как в форме закрепленного на полистироле катализатора $[(\text{Ⓟ}\text{—}C_6H_4CH_2C_5H_4)Fe(CO)_2H]$ он месяцами устойчив при комнатной температуре [22]. Способность полимерной подложки промотировать координацион-

ную ненасыщенность хорошо иллюстрируют многочисленные примеры, приведенные в гл. 6—10. Один из ярких примеров — генерация с помощью полимерной матрицы пятикоординационных порфиринов кобальта(II) для использования в качестве обратимых переносчиков кислорода [23]. Так, при взаимодействии тетрафенилпорфиринкобальта(II) с 1-метилимидазолом образуется шестикоординационный комплекс, в котором шестое положение занимает растворитель:

(10)

Комплексы этого типа не связывают кислород, тогда как пятикоординационные комплексы, которые можно получить, используя имидазол, закрепленный на полистироле, легко дают комплексы с кислородом при выдерживании на воздухе:

(11)

Классическим примером применения полимерных носителей для стабилизации высокореакционноспособных координационно-ненасыщенных металлоцентров может служить использование закрепленных титаноценов в качестве катализаторов гидрирования (разд. 6.9.1). В гомогенном растворе мономер 6 быстро превращается в неактивный димер 7. Именно эту реакцию и предотвращает закрепление на подложке благодаря изоляции титановых центров [24, 25].

6

7

Следует помнить, что изоляция центров зависит от жесткости подложки, а в случае полимерных носителей на нее может существенно влиять природа растворителя. Например, хотя сшитый 20% дивинилбензола полистирол принято считать достаточно жестким для изоляции закрепленных на нем центров, это утверждение перестает быть справедливым при использовании растворителей, вызывающих сильное набухание полистирола [26].

2. Неустойчивые в растворе частицы, хотя и необязательно координационно-насыщенные, могут быть стабилизированы на носителе. Так, закрепленные родиевые(I) катализаторы гидрирования и гидроформилирования дезактивируются медленнее своих гомогенных аналогов. Отчасти это обусловлено тем, что координация с матрицей снижает подвижность родия(I) и предотвращает димеризацию, которая является важным механизмом дезактивации [27, 28].

3. Закрепление металлокомплекса может существенно снижать его чувствительность к воздуху, воде и серусодержащим соединениям. Например, многие закрепленные комплексы родия(I) на воздухе устойчивее, чем их гомогенные аналоги. Хотя катализаторы гидрирования на основе родия(I) отравляются тиолами, *н*-бутилтиол реагирует с закрепленными на оксиде кремния катализаторами Уилкинсона, уменьшая их активность, но повышая термостабильность [29, 30].

4. Если активный центр привязан к подложке длинной алкильной цепью, то он ведет себя так, как будто он свободен и находится в растворенном состоянии. В результате можно получить закрепленный катализатор, по активности фактически идентичный с его гомогенным аналогом [31].

11.4. Сопоставление органических и неорганических носителей

Многие из путей повышения селективности, описанные в разд. 11.2, реализуются только при использовании органических носителей и не реализуются для неорганических носителей. Поэтому в тех случаях, когда важна высокая селективность, выбор носителя ограничен органическими материалами. В то же время лишь в редких случаях может быть достигнута высокая активность на катализаторах, активный центр которых упрятан в глубине матрицы. Если каталитический центр должен располагаться на поверхности носителя или вблизи нее, то предпочтение обычно отдают неорганическому носителю. Это обусловлено несколькими причинами.

1. Неорганические носители, как правило, механически более прочны, чем органические, что позволяет при их примене-

нии избегать образования мельчайших частиц, засоряющих трубы и насосы. Сопряженные с этим трудности хорошо известны, в частности, для макропористых стирол-дивинилбензольных полимеров, особенно в растворителях, вызывающих набухание. В этой связи понятен интерес к разработке механически более прочных органических полимеров (например полифениленоксидов) для применения их в качестве носителей [32].

2. Неорганические носители термически более устойчивы, чем органические, так что фиксированные на первых комплексы металлов можно использовать при более высоких температурах. Например, полистирол нельзя применять выше 150 °С.

3. В условиях циркуляции с перекачкой полистирольные гели, широко используемые в качестве носителей, а также другие органические полимеры могут плотно слипаться, образуя пробки, из-за которых давление очень сильно падает [33]. Трудностей такого рода почти не возникает при использовании неорганических носителей, а в случае органических носителей их можно преодолеть двумя путями: во-первых, проведением полимеризации в присутствии неорганической матрицы для получения носителя [33]; во-вторых, тщательным перемешиванием бусинок полимера с близкими по размерам бусинками неорганического носителя, причем в этом случае жесткость неорганического полимера поможет избежать засорения проточных каналов носителя [34].

4. Технологи и проектировщики, работающие в химической промышленности, имеют большой опыт по созданию оборудования для процессов, в которых участвуют гетерогенные катализаторы на основе неорганических носителей [35]. Это оборудование может быть использовано для процессов с участием металлокомплексных катализаторов, если они закреплены на неорганических подложках.

5. Способность органических полимеров набухать — довольно ценный параметр, позволяющий варьировать активность и селективность закрепленных на полимерах катализаторов. Однако в лабораторных экспериментах это не столь желательный параметр с точки зрения технолога. Изменения размеров как следствие набухания создают серьезные проблемы при проектировании и эксплуатации установок.

11.5. Основные тенденции исследований в будущем

Очевидно, что в будущем главные исследования будут направлены на решение прикладных задач, связанных с применением закрепленных катализаторов на основе металлокомплексов в крупномасштабных промышленных процессах. Эти ка-

тализаторы уже нашли применение в тонких синтезах, проводимых в небольших масштабах. Однако закрепленные катализаторы имеют две особенности, которые позволяют рассчитывать на их совершенствование и более широкое потенциальное использование: во-первых, они обладают высокой активностью и большим временем жизни и, следовательно, не дезактивируются в значительной степени под действием ядов или в результате выщелачивания; во-вторых, их отличает высокая селективность.

Первое свойство можно успешно промотировать, если располагать термически устойчивыми и механически прочными носителями. Следует ожидать более широких исследований по неорганическим носителям, сочетающим механическую прочность с гибким окружением каталитического центра, создаваемым анкерными органическими группами. Среди неорганических носителей, заслуживающих внимания в дальнейших исследованиях, будут цеолиты, глины и стекла [36]. Их регулярную топологическую структуру можно использовать как «ловушки» для каталитических центров и тем самым модифицировать селективность катализатора.

Важность высокой селективности в катализе стимулирует дальнейшие исследования более детальной трехмерной структуры активных центров. Так, подложка будет использоваться главным образом не просто как нерастворимый носитель, а чаще как материал, который вносит свой вклад в общее окружение активного центра. Для достижения этой цели предстоит большая работа в плане синтеза с привлечением физических методов для характеристики продуктов. Результаты исследования твердых образцов с помощью спектроскопии ЯМР (разд. 4.3.5) несомненно дадут самую важную информацию для понимания структуры активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mosbach K.*, Scientific American, **224**, 26 (1971).
2. *Pittman C. U., Smith L. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1749 (1975).
3. *Pittman C. U., Smith L. R., Hanes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1742 (1975).
4. *Pittman C. U., Smith L. R., Jacobson S. E.*, in: Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous (Ed. by Delmon B., Jannes G.), Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 393.
5. *Pittman C. U., Smith L. R.*, in: Organotransition-Metal Chemistry (Ed. by Ishii Y., Tsutsui M.), Plenum Press, New York, 1975, p. 143.
6. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, пат. ФРГ 1800379 (1969); Chem. Abs., **72**, 31192 (1970).
7. *Jacobson S. E., Pittman C. U.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 187 (1975).
8. *Pittman C. U.*, in: Comprehensive Organometallic Chemistry (Ed. by Wilkinson G., Stone F. G. A., Abel E. W.), Pergamon, Oxford 1982, Vol. 8, Chapter 55.

9. *Pittman C. U., Smith L. R.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 341 (1975).
10. *Pittman C. U., Wuu S. K., Jacobson S. E.*, J. Catal., **44**, 87 (1976).
11. *Batchelder R. F., Gates B. C., Kuijpers F. P. J.*, Sixth International Congress on Catalysis, London, preprint A40, 1976.
12. *Haag W. O., Whitehurst D. D.*, in: Catalysis (Ed. by Hightower J. W.), North-Holland, Amsterdam, 1973, Vol. 1, p. 465.
13. *Pittman C. U., Wilemon G. M.*, J. Org. Chem., **46**, 1901 (1981).
14. *Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 3062 (1971).
15. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **13**, 828 (1972).
16. *Grubbs R. H., Kroll L. C., Sweet E. M.*, J. Macromol. Sci. Chem., **7**, 1047 (1973).
17. *Ballivet-Tkatchenko D., Chau N. D., Mozzanega H., Roux M. C., Tkatchenko I.*, Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., **152**, 187 (1981).
18. *Hartley F. R., Murray S. G., Nicholson P. N.*, J. Mol. Catal., **16**, 363 (1982).
19. *Trost B. M., Keinan E.*, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 7779 (1978).
20. *Pracejus H., Bursian M.*, пат. ГДР 92031 (1972); Chem. Abs., **78**, 72591 (1973).
21. *Jurewicz A. T., Rollmann L. D., Whitehurst D. D.*, Adv. Chem. Ser., **132**, 240 (1974).
22. *Gubitosa G., Boldt M., Brintzinger H. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 5174 (1977).
23. *Collman J. P., Gagne R. R., Kouba J., Ljusberg-Wohren H.*, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 6800 (1974).
24. *Grubbs R. H., Gibbons C., Kroll L. C., Bonds W. D., Brubaker C. H.*, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 2473 (1973).
25. *Bonds W. D., Brubaker C. H., Chandrasekaran E. S., Gibbons C., Grubbs R. H., Kroll L. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2128 (1975).
26. *Regen S. L., Lee D. P.*, Macromolecules, **10**, 1418 (1977).
27. *Yagupsky M., Brown C. K., Yagupsky G., Wilkinson G.*, J. Chem. Soc. (A), 937 (1970).
28. *Belmont J. A.*, Diss. Abs., **B43**, 2543 (1983).
29. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Organometal. Chem., **107**, 393 (1976).
30. *Allum K. G., Hancock R. D., Howell I. V., Lester T. E., McKenzie S., Pitkethly R. C., Robinson P. J.*, J. Catal., **43**, 331 (1976).
31. *Brown J. M., Molinari H.*, Tetrahedron Lett., 2933 (1979).
32. *Atherton E., Brown E., Sheppard R. C., Rosevear A.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1151 (1981).
34. *Barnes J. H., Bates C., Hartley F. R.*, Hydrometallurgy, **10**, 205 (1983).
35. *Guyot A., Bartholin M.*, Prog. Polym. Sci., 8, 277 (1980).
36. *Basset J. M., Norton J.*, in: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (Ed. by M. Tsutsui, R. Ugo), Plenum Press, New York, 1977, p. 215.

Дополнение

ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА ЗАКРЕПЛЕННЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ — КОНСТРУИРОВАНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

А. Д. ПОМОГАЙЛО

Ознакомление с монографией Ф. Хартли помогает лучше понять и оценить состояние дел и потенциальные возможности закрепленных металлокомплексов, выявить их место в системе традиционных катализаторов. И все же, несмотря на плодотворность такой концепции, мы еще далеки от реализации замысла — сочетать преимущества гомогенных и исключать недостатки гетерогенных катализаторов. И дело здесь не в малочисленности проведенных исследований, а в возникновении множества конкретных трудностей, которым первоначально не уделялось должного внимания.

Современный этап исследований в этой области как раз и характеризуется повышением качества оригинальных работ: обогатились синтетические приемы для создания носителей — лигандов, появились подходы к описанию количественных характеристик их взаимодействия с ионами металлов, наметились связи между реакциями в растворах и на поверхности. Существенно расширились характеристики закрепленных комплексов, их топохимии, нередки специальные разработки новых физико-химических методов исследования или методик для описания состояния связанных с носителем ионов металлов. Частично поняты особенности пространственной организации комплексов на носителях; несомненно, что это в значительной мере определяет селективность, активность и стабильность каталитического действия закрепленных комплексов переходных металлов.

Таким образом, становится очевидным, что для выявления активного начала закрепленных катализаторов и возможностей их целенаправленного конструирования необходимо прежде всего выяснить природу связи переходного металла с носителем и структуру исходных комплексов, определить термодинамические и кинетические условия синтеза воспроизводимых катализаторов и выявить основные превращения, претерпеваемые закрепленными комплексами в ходе катализируемого процесса.

Эти проблемы настолько важны и сложны, что после появления настоящей книги опубликован ряд монографий, в кото-

рых анализируются отдельные проблемы: модифицированные кремнеземы как носители неорганической природы [1], химия гетерогенизированных соединений [2], катализаторы на полимерных носителях [3], металлокомплексы с ионообменными смолами [4].

Следуя за автором в порядке изложения материала, просуммируем наиболее существенные, на наш взгляд, результаты опубликованные в основном после появления книги Ф. Хартли.

Новые подходы в создании носителей

Для повышения реакционной способности поверхностных гидроксильных групп неорганических носителей разработаны [5] методы их активации литийалкилами по схеме

$$\equiv Si{-}OH + LiR \longrightarrow \equiv Si{-}OLi + RH$$

Эта реакция удобна тем, что протекает быстро и с количественным выходом. Активированный таким образом кремнезем может быть введен в реакцию с различными производными переходных металлов (по методу обмена металлов).

Эффективные носители для закрепления металлокомплексов получаются контролируемым гидролизом алюминийорганических соединений, приводящим к алюмоксанам, например по схеме [6]

$$(n+2)AlR_3 + (n+1)H_2O \xrightarrow[\text{от } -70\,^\circ C \text{ до } +20^\circ]{[\text{донор}]} R_2Al[OAl(R)]_nOAlR_2 + 2(n+1)RH$$

где $n = 0$—30. Как в среде сольватирующих агентов, так и бессольватным путем получают олигомерные алкилмагнийоксаналюмоксаны:

$$AlR_3 + 2MgR_2 + 2H_2O \longrightarrow RMgOAlO(R)MgR + 4RH$$

Неорганические носители, имеющие оптически активные лиганды, синтезируют [7, 8] методом сборки; в частности, в качестве лигандов применяют оптические изомеры аминокислот, дипептидов или (—)-α-фенилэтиламин:

$$\equiv Si{-}OH + Cl_3Si(CH_3)_3Cl \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}(CH_2)_3Cl \xrightarrow{NH_2C^*HRCOOH}$$

$$\longrightarrow \equiv Si{-}O{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}(CH_2)_3NHC^*HRCOOH$$

Отметим также применение в качестве носителей 12-гетерополикислот $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ и $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ [9].

Важное место в качестве носителей занимают угли и сажи с функционализованной (в частности, посредством реакций окисления) поверхностью. Особое значение в этих целях приобретает графит [10], который можно рассматривать как макромолекулу ароматического типа. Слабые химические связи между параллельными углеродными слоями (расстояние между ними составляет 3,35 Å) делают возможным внедрение мономолекулярных слоев различных веществ, в том числе и соединений переходных металлов, с образованием слоистых (или ламинарных) соединений графита различной степени проникновения в его структуру.

Переходными между неорганическими и полимерными являются носители смешанного типа — на основе минеральных (оксидных) веществ, поверхность которых модифицирована путем прививки или адсорбции полимеров, способных к связыванию металлов. Сущность подходов к их получению заключается в следующем (см. работу [11], посвященную этому вопросу). На поверхности минеральных носителей создаются реакционные центры, которыми могут быть радикалы или ионы, способные инициировать прививочную полимеризацию соответствующих мономеров. Так, сравнительно часто минеральные оксиды модифицируют трихлорметильными группами, генерирующими связанные радикалы под влиянием карбонилов металлов, а также третичными аминогруппами, которые образуют радикалы под действием видимого света, γ-излучения или газоразрядной плазмы. Эти ионизирующие излучения вполне пригодны для генерирования с высокими выходами радикалов на поверхности. Безобрывочная пострадиационная прививочная полимеризация винильных мономеров на поверхности твердых неорганических материалов, например на силикагеле, протекает на центрах $\geq Si—O^{\bullet}$ [12]. Один из эффективных методов конструирования носителей смешанного типа — поликонденсация на поверхности минеральных порошков. Для этого используются следующие подходы: пропитка пористого носителя органическим пленкообразующим веществом (эпоксидной и фенолформальдегидной смолами и т. д.), взаимодействие поверхностных групп с концевыми группами олигомеров и др.

Для их функционализации привитые к неорганическим носителям полимерные фрагменты в свою очередь могут подвергаться всевозможным полимераналогичным превращениям. Так, техника покрытия SiO_2 фосфинированным полистиролом заключается в первоначальном получении на нем «шубы» из сополимера стирола и дивинилбензола с последующим превращением «шубы» по схеме [13]

1) Br_2, $FeCl_3$
2) $KPPh_2$, ТГФ

И все же наибольший прогресс достигнут в конструировании полимерных носителей [3]. Как известно, реакционная способность полимеров изменяется в широких пределах: полиолефины практически инертны, а, например, политиолы, полимеры на основе диазониевых солей, хлорангидридов кислот и др. настолько реакционноспособны, что их трудно сохранить вне инертной атмосферы. Большим набором функциональных групп (кислород-, азот-, серусодержащих) обладают природные полимеры: полисахариды, производные целлюлозы и др. Достаточная механическая прочность, хорошие реологические свойства, возможность использования в виде волокон, фильтров, мембран, порошков или тканых материалов расширяют области применения целлюлозы как носителя. Структура целлюлозы делает ее не только механически прочной, но и легко проницаемой для осуществления реакций этерификации с последующим восстановлением, оксиэтилированием по гидроксильным группам, фосфорилированием, аминированием, прививочной полимеризацией и др. Кроме того, носители такого типа имеют лучшие физико-химические характеристики: повышенную гидрофильность, более развитую поверхность, устойчивость при повышенных (100—140 °С) температурах и т. д. Для закрепления металлокомплексов все чаще начинает применяться такой интересный природный макролиганд, как желатин — сравнительно простой белок коллагенового происхождения, включающий разнообразные основные и кислотные ионогенные группы; он легко сшивается по аминогруппам с помощью формальдегида.

В последние годы возрос интерес исследователей к синтезу полимерных носителей со специальными функциями: с хелатообразующими узлами, макроциклами, оптически активными группами и т. п. Как и при получении обычных полимерных носителей, применяются три основных метода их синтеза: полимеризация, сополимеризация и прививочная полимеризация функцию-несущих мономеров, а также поликонденсация соответствующих соединений, приводящая к образованию высокомолекулярных продуктов с нужными лигандными группами, и, наконец, полимераналогичные превращения функциональных звеньев боковых цепей для создания комплексообразующих центров.

Основные сведения о синтезе хелатообразующих полимерных носителей суммированы в недавнем обзоре [14]. Техника их получения хорошо разработана и продолжает совершенствоваться. На современном этапе экспериментальных исследований конструирование на полимере практически любого хелатирующего цикла — аналога традиционных низкомолекулярных лигандов (ацетилацетона, оснований Шиффа, дипиридилов и др.) не создает особых синтетических сложностей.

Как растворимые, так и сетчатые полимеры с макроциклическими лигандами (краун-эфиры, криптанды, порфирины, фталоцианы) являются эффективными системами для связывания нейтральных или заряженных молекул, включая и соединения переходных металлов. В большинстве случаев полимеры такого типа более реакционноспособны, чем их мономерные аналоги. Эта область полимерной химии интенсивно развивается [15].

Макролиганды с оптически активными группами играют важную роль в процессах асимметрического синтеза и катализа. Их можно получить методами полимеризации и сополимеризации оптически активных мономеров, полимераналогичными превращениями с использованием оптически активных реагентов. Основные проблемы, связанные с синтезом оптически активных полимеров, их структурой, конформацией в растворе и использованием в качестве реагентов, рассмотрены в обзорах [16, 17]. Самое широкое применение в качестве носителей с оптически активными группами нашли полимерные аминокислоты и их производные (поли-L-глутамат, поли-D-глутамат, поли-L-лейцин, поли-L-гистидин, поли-β-бензил-L-аспаргат и др.). Методы получения таких носителей, основанные на синтезе и полимеризации лиганд-несущего мономера, обладают рядом преимуществ: гарантируется оптическая чистота как исходного мономера, так и полимера на его основе, контролируется концентрация звеньев оптически активного мономера в полимере, их изолированность по цепи, регулируется степень сшивания продукта. Однако методы полимераналогичных превращений более доступны в экспериментальном отношении. Они делятся на три основные группы: функционализация полимеров, уже содержащих асимметрический центр, введение последнего в обычные полимеры и расщепление рацемических групп полимеров на их антиподы.

Отметим, что в качестве полимерных носителей начали применяться полимер-полимерные композиции — интерполимерные аддукты из разнородных полимеров с координационной, гидрофобной или вандерваальсовой связью между функциональными группами разнородных цепей [18]. Наиболее типичными представителями таких пар являются ПАК (ПМАК, полисуль-

фоновая кислота или их соли) — ПВП (ПЭИ, ПЭГ, поливинилпирролидон, полиакриламид, ПВС). Интенсивность исследований в этом направлении не ослабевает.

В заключение отметим, что для катализа различных процессов, вероятно, необходим различный подход к подбору носителей. Для большинства гетерофазных процессов оптимальным был бы носитель, обладающий высокодисперсной пористой структурой, образуемой системой пустот и соединяющих их каналов молекулярных размеров, доступных для субстрата и генерируемого продукта; все функциональные группы такого носителя являлись бы поверхностными и могли бы принимать участие в реакциях связывания соединения переходного металла. Для такого идеального носителя наблюдалось бы однородное распределение функциональных групп с максимальной тенденцией к концентрированию их на поверхности или в приповерхностном слое.

Развитие методов закрепления металлокомплексов и исследование их структуры

Тип и структура носителя играют существенную роль в реакциях иммобилизации соединений переходных металлов. В свою очередь каталитические свойства закрепленных металлокомплексов определяются не только природой входящих в их состав ионов металлов, лигандов и носителя, но и условием формирования комплексов на носителях, которые могут влиять на их состав, строение, распределение. Для управления этими прцессами необходимо знать физико-химические закономерности комплексообразования на поверхности, иметь достаточный набор экспериментальных методов определения состава, строения и устойчивости закрепленных металлокомплексов. Чаще всего для этих целей используется спектроскопия поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях (методика и условия получения количественных характеристик в применении к закрепленным комплексам описаны в работе [19]). Такие методы дают возможность определить число ионов металла, закрепленных на носителе в виде комплекса определенного состава, и отличить их от ионов, сорбированных за счет ионообменного или другого типа взаимодействия поверхностью носителя [20, 21].

Для предсказания устойчивости комплексов на поверхности минеральных носителей использованы обширные экспериментальные данные по комплексообразованию в растворах [22]. В то же время методы определения состава и констант устойчивости комплексов в растворах (основанные на pH-потенциометрических, спектрофотометрических, кондуктометрических

или других измерениях в серии растворов) в том виде, в каком они используются для гомогенных систем, не могут быть применены к изучению равновесий комплексообразования на поверхности носителя: гетерогенная природа равновесий сорбции ионов металлов носителями вносит много своеобразия. В последние годы разработаны методы расчета количественных характеристик равновесий на поверхности, учитывающие взаимное влияние функциональных групп и ограничение подвижности лигандов вследствие их закрепления на поверхности.

При достаточно низких степенях заполнения носителя ионами металлов образуются комплексы постоянного состава. Такое равновесие сорбции описывается зависимостью типа изотермы Ленгмюра, включающей равновесную концентрацию закрепленных лигандов в первой степени независимо от числа этих лигандов, координируемых одним сорбируемым ионом металла. Другими словами, обоснована возможность использования при расчетах модели полидентатного связывания, в которой связывание иона металла несколькими (n) лигандами рассматривается как реакция с одним n-дентатным лигандом [23]. При достаточно высоких степенях заполнения носителя состав закрепленных комплексов может меняться со степенью заполнения. Кроме того, для таких равновесий в среде полярных растворителей существенным фактором является электростатическое взаимодействие, вклад которого в равновесное связывание ионов металлов изменяется в зависимости от степени заполнения, а также от степени протонирования закрепленных лигандов [22—26].

Из получивших широкое распространение синтетических приемов закрепления металлокомплексов отметим метод обмена металлов, например по схеме

$$\gt Si-OM' + MCl_2 \longrightarrow \gt Si-OMCl$$

Наряду с хлоридами переходных металлов используются различные карбонильные, циклопентадиенильные и фосфиновые комплексы [5]. К достоинствам этого метода следует отнести бо́льшую однозначность протекания реакции, однородность формирующихся каталитических центров. Кроме того, такой прием позволяет осуществить синтез ковалентно связанных комплексов их сборкой на поверхности, в том числе и оптически активных комплексов, из относительно простых и доступных реагентов [7, 8].

Большее разнообразие методов закрепления металлокомплексов наблюдается в случае полимерных носителей. (По сути, сформировалась новая ветвь науки — координационная химия макромолекул.) Они взаимодействуют с MX_n либо посред-

ством одной связи — монодентатное связывание, либо путем полидентатного связывания. Последнее осуществляется как по внутри-, так и по межмолекулярному механизму [3]. В случае линейных или разветвленных полимеров макрокомплексы, как правило, растворимы в органических растворителях; их структура идентифицируется сравнительно просто. Комплексы, построенные с участием различных цепей, нерастворимы; они более устойчивы и обладают менее четкими структурами.

Иммобилизация на сшитых трехмерных ионообменных смолах — анионообменной и катионообменной протекает по схемам

$$Ⓟ\!-X^- + [MX_m]^+ \longrightarrow Ⓟ\!-X^-[MX_m]^+$$

$$Ⓟ\!-Q^+ + [MX_p]^- \longrightarrow Ⓟ\!-Q^+[MX_p]^-$$

Прочность связи металла с полимером достаточно высока. Существует ряд экспериментальных приемов ее упрочнения. Один из них — образование макромолекулярных металлохелатов [27] путем иммобилизации комплексов с использованием полидентатных (чаще всего бидентатных) лигандных групп полимера, обеспечивающих прочную многоточечную фиксацию иона металла на полимере. Хотя металлокомплексы с полиоснованиями Шиффа, полимерными дипиридилами, β-дикетонами и др. известны сравнительно давно, число оригинальных работ, особенно по макрокомплексам с β-кетоиминами, непрерывно растет, а их использование в качестве катализаторов лишь начинается. Особенность таких продуктов — относительно высокая термическая и химическая устойчивость и, как правило, полное насыщение координационных вакансий переходного металла; сравнительно часто наблюдается искаженная структура металлоциклов. Весьма перспективен метод синтеза, заключающийся в сборке металлохелатных узлов на стадии полимераналогичных превращений, включая реакции поликонденсации низкомолекулярных хелатов с бифункциональными реагентами и конденсации дикетонов с диаминами в присутствии MX_n, а также взаимодействие полимеров или сополимеров с хелатными металлокомплексами, происходящее без разрушения координационного узла. Формально к макромолекулярным металлохелатам могут быть отнесены и продукты взаимодействия MX_n с полимерными краун-эфирами и другими макроциклическими лигандами, в том числе полимерные диазакрауны и криптанды. Вероятно, в недалеком будущем особое место в качестве различных катализаторов займут полимерные металлопорфирины. Удобными методами закрепления порфиринов и фталоцианинов переходных металлов являются полимераналогичные пре-

вращения — связывание с полимерами (в последнее время такие же подходы реализуются и для связывания с минеральными носителями) за счет реакционноспособных периферийных групп, чаще всего карбоксильных, сульфогрупп и др. [28]. Иногда для этого используют ярко выраженную способность металлопорфиринов к дополнительной координации с лигандами, занимающими пятое и шестое координационные места во внутренней координационной сфере. Важно, что формирование металлохелатных узлов может происходить и с участием функциональных групп двух разнородных макромолекул (как правило, одна из них включает «кислые» функциональные группы, другая — «оснóвные»). Разработка таких интерполимерных металлохелатов — своеобразных закрепленных катализаторов — лишь начинается.

Сравнительно интенсивно исследуются и нетрадиционные одностадийные методы закрепления металлокомплексов на носителях, характеризующиеся меньшим числом стадий процесса закрепления. Они сводятся к совмещению этапов синтеза полимерного носителя и закрепления MX_n, к получению MX_n с его одновременной иммобилизацией. К ним относятся технологически привлекательные методы испарения металлов в глубоком вакууме при низких температурах на полимеры (см., например, [29]). Этот процесс реализован на примере Mo, Cr, Ti и тонких пленок полиметилфенилсилоксана. Считается перспективным подход, основанный на окислительном растворении металлов в органических растворителях в присутствии макролигандов. Его принципиальная схема может быть представлена в следующем виде [30, 31]:

$$M^0 + Ox \xrightleftharpoons[ne]{]-L}]-LM^{n+} + Red + P$$

где Ox — окислитель, Red—его восстановленная форма,]—L— макролиганд, P — продукт взаимодействия реакционной среды. В оптимальных вариантах в ходе окислительного растворения металлов может формироваться и сам макролиганд. Отметим интересный путь получения закрепленных катализаторов по безотходной технологии — твердофазные механические синтезы макрокомплексов. В основе их лежит активация реагирующих компонентов в вибрационной, планетарной и дифференциальной мельницах. Так, измельчение модифицированных полиолефинов в присутствии MCl_3 (M=Ti, V) сопровождается также диспергированием последних до требуемых размеров [32].

Уникальными возможностями, по нашему мнению [32—36], обладают методы формирования закрепленных комплексов путем полимеризации и сополимеризации металлсодержащих мономеров. (В монографии Ф. Хартли нашли отражение лишь са-

мые первые сведения по этому вопросу.) По природе связи переходного металла они классифицируются на следующие основные типы: мономеры с ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и π-связью:

$$\underset{\underset{MX_{n-1}}{|}}{\underset{Y}{|}}{CH_2{=}CH},\quad \underset{Z^-M^+X_{n-1}}{|}{CH_2{=}CH},\quad \underset{\underset{MX_n}{\downarrow}}{\underset{L}{|}}{CH_2{=}CH},\quad CH_2{=}CH{-}C_6H_5\cdot MX_n$$

Препаративные методы синтеза таких мономеров, их структура и полимеризационные превращения обобщены в недавней монографии [35]. Эти методы обеспечивают надежный, хотя зачастую и трудоемкий подход к получению гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов, в которых металл находится в заранее определенном валентном и координационном состоянии с контролируемым распределением металлокомплексов по цепи.

В книге Ф. Хартли анализируются моноядерные закрепленные комплексы и лишь в некоторых случаях отмечается образование биядерных комплексов на носителях. Увеличение нуклеарности металлов могло бы привести к формированию кластеров, закрепленных на минеральных или полимерных носителях. Такие кластерные комплексы со связью металл — металл служат хорошими моделями в исследовании катализа металлическими поверхностями: они могут действовать как гомогенные и эффективные гетерогенные катализаторы [37—40].

В общем случае закрепленные кластерные комплексы могут быть получены двумя путями: 1) введением в носитель ассоциатов неорганических солей (формально считается, что уже на этой стадии происходит образование кластеров на носителе) и их последующим восстановлением до образования кластерных частиц определенного размера; 2) закреплением заранее сформированных, хорошо охарактеризованных кластеров на поверхности минеральных или полимерных носителей. Методы получения закрепленных кластеров неидентифицированной природы (первый путь) относятся к трудноконтролируемой сборке; они весьма многочисленны. В то же время для синтеза закрепленных на неорганических носителях полиядерных комплексов палладия с заданным числом атомов Pd в металлокаркасе разработан метод [41], при котором число атомов Pd контролируемым образом наращивается путем окислительно-восстановительных реакций. Этим методом были получены закрепленные комплексы, содержащие до пяти атомов Pd в металлокаркасе.

Способность полимеров стабилизировать мелкие кластеры часто используется для получения высокодисперсных металли-

ческих катализаторов. Так, никель Ренея стабилизируют внедрением его в силиконовый каучук [42]. Коллоидные дисперсные частицы благородных металлов получают восстановлением их соединений спиртами в присутствии полимеров, например поливинилового спирта (ПВС) [43]:

$$RhCl_3 \xrightarrow{\text{ПВС}} Rh(III)\text{—ПВС} \xrightarrow{CH_3OH} Rh_n(\text{частицы с диаметром 8 Å}) \xrightarrow{\text{рост}}$$
$$\longrightarrow Rh_{13}\ (\text{частицы с диаметром 13 Å})$$

Образующиеся кластеры Rh_{13} имеют гранецентрированную кубическую ячейку, координационное число центрального атома Rh равно 12. Кластеры никеля небольших размеров (10—30 атомов) с ферромагнитным обменом получены [44] при закреплении Ni(II) на ПЭ-привитой-ПАК с последующим восстановлением ионов никеля алюминийорганическими соединениями. Распределение таких кластеров по размерам зависит от поверхностной концентрации исходного Ni(II). Таким образом, превращения закрепленных комплексов определяют эволюционные переходы от закрепленных моноядерных комплексов к полиядерным — кластерам, способным участвовать в межкластерных взаимодействиях.

Достаточно подробно изучено закрепление исходных би-, три-, тетра- и полиядерных комплексов, в частности $Co_2(CO)_8$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir), $Rh_6(CO)_{16}$ и др. [13]. При этом происходят по крайней мере три процесса: разрушение кластеров (несмотря на высокую прочность связи металл — металл), иммобилизация с сохранением кластерной структуры и укрупнение кластеров за счет дальнейшей миграции атомов металлов по поверхности (ввиду низкой энергии взаимодействия их с носителем).

Еще сложнее происходит закрепление на носителях соединений двух различных переходных металлов (MX_n и $M'X'_m$) с образованием иммобилизованных гетерокомплексов — катализаторов многофункционального действия. Есть все основания ожидать, что они сделают возможным осуществление последовательных реакций таким образом, что продукт одной из них будет субстратом для последующих реакций, например алкилирование, циклизация, ди- или тримеризация, изомеризация с последующим гидрированием, гидрирование, конденсация и снова гидрирование с последующими превращениями и др. Как правило, такие катализаторы — компактные металлы, нанесенные на минеральные носители, в которых слой одного металла (чаще всего непереходного) служит центром фиксации — своеобразной «ловушкой» — переходного металла, предотвращая его поступательное движение по поверхности носителя и тем самым замедляя агрегационные процессы. Объединение в

пределах одной матрицы активных центров двух типов приводит к уменьшению диффузионных ограничений для реагентов по сравнению с двумя монофункциональными катализаторами. Эффект бифункционального действия заключается в неаддитивности каталитических свойств составляющих компонентов.

Для целенаправленного конструирования таких катализаторов необходимо выяснить влияние различных синтетических факторов, определяющих пространственные соотношения и протяженности путей переноса реагентов между каталитическими центрами различной природы [45]. Анализ первых публикаций, посвященных этим проблемам, показывает, что в данном направлении наметились два основных подхода, отличающихся характером распределения переходных металлов друг относительно друга в закрепленных гетерометаллических комплексах, — статистический и контролируемый.

Для первого из них основные приемы сводятся к последовательному наслаиванию (реже — к одновременной адсорбции из раствора, содержащего MX_n и $M'X'_m$) металлокомплексов на носитель. Для этого функциональные группы носителя, связывающие металлокомплексы, могут быть одинаковыми или (реже) различными — специально подобранными для связывания комплексов каждого типа. Как правило, степень связывания M и M', концентрационные соотношения, природа связи переходного металла с носителем и структура иммобилизованных металлокомплексов подчиняются тем же закономерностям, что и в случае закрепления отдельных компонентов, например Ni(II) — Ti(IV) на ПЭ-привитой-ПАК [46]:

$$]\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COOH}{|}}{CH})_n \xrightarrow{Ni(II)}]\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COOH}{|}}{CH})_{n-m}\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COO\!-\!Ni(II)}{|}}{CH})_m \xrightarrow{Ti(IV)}$$

$$\longrightarrow]\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COOH}{|}}{CH})_{n-m-k}\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COONi(II)}{|}}{CH})_m\!-\!(CH_2\!-\!\underset{\underset{COOTi(IV)}{|}}{CH})_k$$

Следует также учитывать, что эти реакции могут сопровождаться и некоторыми осложнениями, например процессами замещения закрепленного металла, образования смешанных ассоциатов, кластерообразования, восстановления — окисления переходного металла и др. Методом последовательной сборки комплексов на поверхности получены [47] гетерометаллические

кобальтсодержащие кластеры с фрагментами Pd—Co, Pt—Co, Cu—Co, Ru—Co, многие из которых в катализе (гидроформилирование пропилена) оказались более активными, чем соответствующие монометаллические.

Важно, что даже при таком статистическом закреплении металлокомплексы не являются пространственно разобщенными (изолированными в смысле локализации электронов) центрами; магнитные измерения показывают [46], что между парамагнитными металлами наблюдаются электронные взаимодействия кооперативного характера.

Однако для осуществления бифункционального действия MX_n и $M'X'_m$ должны быть закреплены таким образом, чтобы достичь заданного пространственного расположения между иммобилизованными комплексами. Это определяет существование самого эффекта бифункционального катализа — воздействие на молекулу субстрата каталитических центров различных типов (размер области монофункционального действия оценивается в ~12 Å [48]). Один из наиболее эффективных подходов к такому закреплению — применение носителей, содержащих хелатообразующие группы, селективно связывающие металлы. Например, постадийное введение соединений переходных мталлов в полиоснования Шиффа позволяет достигнуть более высокой степени контроля за соотношением и расположением переходных металлов [49]:

Разновидность метода — контролируемая достройка монометаллических закрепленных комплексов до биметаллических:

[M=Ti(IV), V(IV); M'=Co(II), Cu(II), Ni(II) и др.]. Такой путь можно рассматривать как образование комплексов комплексами.

Формально к закрепленным биметаллическим комплексам с контролируемой локализацией переходных металлов могут быть отнесены и иммобилизованные биметаллические кластеры [50, 51]: $Co_2Pt_2(CO)_8(PPh_3)_2$, $RuPt(CO)_5(PPh_3)_3$ на фосфорилированном полистироле, $(Rh_3P)_2Rh(CO)[Ir(CO)_4]$ на Al_2O_3 и др.

Таким образом, в настоящее время происходит дальнейшее развитие методов закрепления металлокомплексов, особенно гетерометаллических. Наблюдается накопление информации о локализации закрепленных комплексов, их распределении на носителе, структурной организации, стерической доступности, подвижности. Значительные успехи достигнуты в изучении топографии закрепленных комплексов. Получены экспериментальные доказательства асимметрического («островкового») распределения комплексов как на минеральных, так и на полимерных носителях. Неоднородность распределения металла на носителе проявляется в образовании индивидуальных комплексов и обменно-связанных систем. Так, средние расстояния между изолированными комплексами VCl_4, закрепленными на ПЭ-привитом-поли-4-винилпиридине, $\bar{r}_{изол} \gg 22$ Å, и между собранными в «островки» (области с высокой локальной концентрацией металла), $\bar{r}_{остр} \approx 6{,}8$—9 Å [52], в случае Cu(II), закрепленной на ПЭ-привитой-ПАК [53], равны соответственно 22—15 Å и $\leqslant 7$ Å. Соотношение между долями комплексов определяется поверхностной плотностью связанного металла, и, например, при концентрации $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ г-атом/г практически вся медь связывается в «островки». При изучении пространственного распределения комплексов Cu(II) в макромолекулах в растворе и их сшитых аналогах (ионитах) выделены четыре группы металлокомплексов [54—57]. Они отличаются характером распределения в матрице: средними локальными концентрациями ионов, средними расстояниями между ними и долей структур различного строения. Природа полимера и степень его сшивания влияют на особенности координирования Cu(II).

На распределение металлокомплексов очень сильное влияние оказывает и полимерная матрица: жесткий, малонабухающий в условиях реакции полимер определяет пространственное окружение ионов металла, тогда как в случае «мягкой» матрицы пространственное расположение определяется преимущественно самими ионами переходных металлов [52, 53].

Важно учитывать и те превращения, которые испытывают металлокомплексы при закреплении: изменение валентного и координационного состояния переходного металла, его лиганд-

ного окружения, мономеризация димерных комплексов и др., в той или иной степени влияющие на каталитические свойства закрепленных комплексов. Некоторыми из них можно управлять на стадии создания закрепленных катализаторов. Эти процессы значительно усложняются, если одновременно происходят превращения самого носителя, что особенно характерно для макролигандов (конформационные изменения, процессы структурирования, деструкция макроцепи и др.).

Успехи в исследовании механизма действия закрепленных катализаторов

В книге Ф. Хартли достаточно убедительно продемонстрированы преимущества закрепленных металлокомплексов в катализе перед их гомогенными аналогами. Оригинальные исследования по катализу отдельных реакций, приведенных в монографии, появившиеся после ее выхода, настолько многочисленны, что требуют самостоятельного обобщения. Здесь же лишь отметим, что окислению углеводородов, в том числе и закрепленными металлокомплексами, посвящена монография [58], а гидрированию закрепленными металлокомплексами — обзор [59] и отдельные разделы монографии [59a].

Однако сама идея закрепления металлокомплексов кроме создания высокоэффективных катализаторов преследовала и другую цель: иммобилизация металлокомплексов даст возможность лучше понять молекулярный механизм каталитического акта, выделить и идентифицировать интермедиаты, синтезировать катализаторы с высоким содержанием активных форм. Наконец, можно было ожидать и особых свойств иммобилизованных катализаторов, не свойственных их незакрепленным аналогам.

Прежде всего по целому ряду признаков закрепленные катализаторы ближе к гомогенным. Во-первых, они получаются из традиционных для гомогенного катализа металлокомплексов замещением лигандов функциональными группами носителя. Во-вторых, для управления их каталитической активностью и селективностью в обоих случаях применимы те же факторы: изменение лигандного и стереохимического окружения активного центра, валентного состояния металла, нуклеарности металла и др. Кроме того, закрепленные катализаторы активны в условиях, близких к действию гомогенных (температура ниже 100 °С, низкие давления, одинаковые растворители и т. д.), их химические превращения в ходе катализируемой реакции подобны превращениям незакрепленных комплексов. Последнее может быть продемонстрировано следующими примерами. Как известно, основными причинами дезактивации «кобальтовых»

каталитических систем полимеризации диеновых мономеров является восстановление Co(II) до Co(0). Однако если в гомогенной системе уже через 30 мин этот процесс практически полностью завершается, причем более 90% всего ферромагнитного кобальта сосредоточено в относительно крупных ($\geqslant$100 Å) частицах, то при закреплении $CoCl_2$ на ПЭ-привитом-поли-4-винилпиридине восстановление происходит лишь до образования активного в полимеризации диамагнитного Co(I) [60]. Еще интереснее этот процесс протекает в системах на основе закрепленных комплексов Ni(II) — катализаторов димеризации этилена в изомерные бутены. Активные центры в таких системах — гидридные комплексы Ni(II) — формируются через ряд последовательных превращений, отдельными стадиями которых является образование Ni(0). В гомогенных системах уже через 30 мин более 30% Ni(0) агрегирует в коллоидный никель, что затрудняет редокс-процесс Ni(0)→Ni(I)→Ni(II) и регенерацию катализатора, тогда как в закрепленных системах образование металлического никеля составляет лишь доли процента [60, 61].

Дополнительный параметр регулирования активности закрепленных катализаторов — создание оптимальной поверхностной плотности металлокомплексов. Удельная активность таких катализаторов сложным образом зависит от концентрации MX_n на носителе. С ростом концентрации металла удельная скорость катализируемой реакции сначала увеличивается, достигает максимального значения (как правило, при 0,7—1,5% металла), а затем уменьшается («куполообразная» зависимость). Такие закономерности наблюдались в димеризации этилена [61], его полимеризации [52], в газофазном окислении *н*-бутана до акролеина на ванадийсодержащих аэросилах [62] и др. Это дает основание считать, что в иммобилизованных системах активные центры формируются из изолированных ионов переходных металлов, стабилизированных кластерными образованиями. Доля таких атомов должна носить экстремальный характер.

Куполообразная зависимость удельной активности от поверхностной концентрации связана и с особенностями распределения металлокомплексов — наличием изолированных закрепленных комплексов и областей с высокой локальной концентрацией переходного металла уже на стадии связывания MX_n носителем. В частности, такая зависимость поверхностной концентрации Ni(II) коррелирует с функцией распределения по размерам кластеров никеля, образующихся в системе при димеризации этилена [44]. Вероятно, активные центры, локализованные на границе небольших закрепленных кластеров, стабилизируются электронной системой всего кластера. Они пред-

ставляют собой динамические образования, их число может изменяться в ходе катализируемой реакции.

В многоцентровых каталитических системах закрепление металлокомплексов помогает соотнести образующиеся продукты и определенные типы активных центров. Так, гетерофазная полимеризация фенилацетилена под влиянием иммобилизованных комплексов молибдена [63] сопровождается образованием ряда продуктов. Активные центры, приводящие к образованию высокомолекулярного полимера, представляют собой закрепленные ионы диамагнитного Mo(IV); низкомолекулярный полимер образуется путем встраивания мономера по молибден-углеродной связи, а линейные и циклические олигомеры — на активных центрах, включающих Mo(III).

Особо выделим влияние температуры на скорость реакций, катализируемых закрепленными на полимерах металлокомплексами. Часто скорость реакции как функция температуры также имеет колоколообразный вид, что, например, наблюдалось при полимеризации этилена комплексами Ti(IV), закрепленными на поли-4-винилпиридине [64], гидрогенизационном аминировании 2-метилпропаналя нитробензолом на палладийсодержащем политриметилолмеламине [65], гидрировании аллилбензола в присутствии комплексов никеля, иммобилизованных в объеме сополимера на основе бутилакрилата [66]. Эти закономерности связаны с фазовыми превращениями, происходящими в полимерных катализаторах при нагревании (в области температур фазовых или релаксационных переходов в полимерной матрице). Так, аномальная аррениусовская зависимость константы скорости гидрирования этилена в газовой фазе наблюдалась [67] в присутствии комплексов родия, закрепленных на фосфинированном полистироле. Отмечалось резкое увеличение скорости гидрирования в области температуры стеклования (T_c) полимерной матрицы (68 °C). Поскольку активационный барьер реакции после прохождения T_c оставался тем же, все изменения константы скорости вызваны лишь изменением энтропийного фактора. Таким образом, это явление связано с «размораживанием» подвижности полимерных сегментов и с созданием благоприятной конфигурации закрепленного активного центра для каталитического акта.

Установить количественную корреляцию между подвижностью сегментов и каталитической активностью трудно. Отметим лишь, что иногда такую зависимость удается связать с поступательной подвижностью активных центров. Так, скорость полимеризации этилена увеличивалась до температуры размягчения полимерного носителя [64]. На этом температурном участке процесс имеет обратимый характер. В области же температур, при которых сегменты цепи достаточно подвижны

и определяющими становятся процессы релаксации, относящиеся к переориентации всей макромолекулы носителя, наблюдается снижение скорости реакции, связанное с необратимой бимолекулярной дезактивацией ($w_д$) активных центров. Кажущаяся энергия активации резко возрастает при приближении к температуре «замораживания» подвижности. Температурная зависимость скорости релаксационного процесса в обычных координатах $\lg w_д \sim (\Delta T)^{-1}$ спрямляется, т. е. имеет вид $w_д = A \exp[-B/(T-T_c)]$. Величина B связана с T_c и долей свободного объема при стекловании (α_c) соотношением $B = (T_c - T_0)/2{,}3\alpha_c$. Из него можно найти температуру, при которой подвижность полимерного носителя «размораживается». Следовательно, восходящая ветвь температурной зависимости скорости катализируемой реакции связана с увеличением скорости по закону Аррениуса, а нисходящая — с уменьшением числа активных центров в результате их дезактивации.

Важно отметить, что набухание полимерной матрицы также может привести к дезактивации активных центров из-за их внутри- или межмолекулярного взаимодействия, сшивания цепей, насыщения координационных вакансий металла свободными функциональными группами. Однако до некоторых степеней набухания скорость реакции может увеличиваться вследствие повышения доступности молекул субстрата к металлоцентрам.

Наконец, особо отметим, что существует многочисленная группа так называемых «ненаносимых» металлокомплексов — активных гомогенных катализаторов, теряющих свою активность при закреплении. Для них может быть использован принцип терморегулируемых иммобилизованных катализаторов. Его сущность сводится к многократной терморегулируемой обратимости связывания MX_n по схеме

$$]\text{—L—MX}_n \xrightarrow{\text{катализ}}]\text{—L} + \text{MX}_n \xrightarrow[\text{катализатора}]{\text{выделение}}]\text{—L—MX}_n$$

низкая температура (закрепленный катализатор)	высокая температура (гомогенный катализатор)	низкая температура (закрепленный катализатор)

Например, олигомерные аналоги комплексов родия с алкилдифенилфосфином — катализаторы гидрирования, растворимые в ксилоле при 100 °С. При охлаждении реакционной среды до 25 °С катализатор количественно связывается с носителем [68].

Таким образом, анализ показывает, что потенциальные возможности закрепленных металлокомплексов еще далеки от своей реализации. Если учесть, что катализ — лишь одно, хотя

и наиболее существенное, из направлений использования закрепленных комплексов, то становится очевидным, что речь идет о научном направлении, устремленном в будущее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии/Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986.
2. Химия гетерогенизированных соединений/Под ред. А. Я. Юффа. — Тюмень: Изд-во Тюменского университета, 1985.
3. *Помогайло А. Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. — М.: Наука, 1988.
4. *Копылова В. Д., Астанина А. Н.* Ионитные комплексы в катализе. — М.: Химия, 1987.
5. *Lisichkin G. V., Yuffa A. Ya., Kudryavtsev G. V.*, Proceed. Intern. Congress on Catalysis, 1984, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach, Florida-Basel, vol. 4, p. 669—679.
6. *Корнеев Н. Н., Храпова И. М.* Химия органоалюмоксанов (получение, свойства, области применения). Обзор инф. сер: «Элементоорганические соединения и их применение». — М.: НИИТЭХИМ, 1984.
7. *Малиновский В. А., Староверов С. М., Лисичкин Г. В.* — Вестник МГУ, сер. 2, химия, 1984, т. 21, № 1, с. 80—85.
8. *Малиновский В. А., Староверов С. М., Лисичкин Г. В.* — ЖОХ, 1985, т. 55, № 12, с. 2767—2772.
9. *Saidkhanov S. S., Kokorin A. I., Savinov E. N. et al.*, J. Molecul. Catal., 1983, vol. 21, No. 1, p. 365—373.
10. *Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.* — Успехи химии, 1971, т. 40, № 9, с. 1568—1592.
11. *Помогайло А. Д.* — В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. — Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1986, вып. 10, с. 63—72.
12. *Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б. и др.* — Высокомол. соед., 1983, т. 25, № 2, с. 423—429.
13. *Arai H.*, J. Catal., 1978, vol. 51, No. 2, p. 3401—3408.
14. *Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е.* — Координац. химия, 1988, т. 14, № 2, с. 147—175.
15. *Хираока М.* Краун-соединения. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
16. *Frechet J. M. J., Lecavalier P., Bald E.*, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1985, vol. 26, No. 1, p. 201—203.
17. *Weishaupl J.*, Österr. chem. Ztschr., 1984, Bd. 85, No. 1. s. 1—5.
18. *Зезин А. Б., Кабанов В. А.* — Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447—1483.
19. *Филиппов А. П., Карпенко Г. А.* — Теорет. и эксперим. химия, 1978, т. 14, № 3, с. 419—423.
20. *Яцимирский К. Б., Филиппов А. П., Карпенко Г. А.* — ДАН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 652—655.
21. *Филиппов А. П., Зятковский В. М., Карпенко Г. А.* — Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 3, с. 363—371.
22. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В.* — В кн.: Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Сб. докл. — Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1986, т. 2, ч. 1, с. 84—103.
23. *Филиппов А. П.* — Теорет. и эксперим. химия, 1983, т. 19, № 4, с. 463—469; 1985, т. 21, № 6, с. 693—700.
24. *Филиппов А. П.* — Координац. химия, 1987, т. 13, № 6, с. 748—754.
25. *Мильченко Д. В., Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В.* Теорет. и эксперим. химия, 1986, т. 22, № 2, с. 243—247.

26. *Лисичкин Г. В., Кудрявцев Г. В.* — Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 29, № 3, с. 341—346.
27. *Davydova S. L., Plate N. A.*, Coord. Chem. Rev., 1975, vol. 16, No. 3, p. 195—225.
28. *Tsuchida E., Nishide H., Yokoyama H. et al.*, Polym. J., 1984, vol. 16, No. 4, p. 325—331.
29. *Ozin G. A., Mitchell S. A.*, Angew. Chem. Intern. Ed., 1983, vol. 22, p. 674—694.
30. *Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л.* — Успехи химии, 1983, т. 52, № 4, с. 596—618.
31. *Гарновский А. Д., Рябухин Ю. Н., Кужаров А. С.* — Координац. химия, 1984, т. 10, № 8, с. 1011—1033.
32. *Саратовских С. Л., Помогайло А. Д., Бабкина О. Н., Дьячковский Ф. С.* — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 2, с. 464—470.
33. *Помогайло А. Д., Савостьянов В. С.* — Успехи химии, 1983, т. 52, № 10, с. 1698—1731.
34. *Pomogailo A. D., Savostyanov V. S.*, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys., 1985, vol. 25, C. No. 3, p. 375—479.
35. *Помогайло А. Д., Савостьянов В. С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. — М.: Химия, 1988.
36. *Pomogailo A. D.*, Reactive Polymer, 1988, vol. 6, № 8, p. 000.
37. *Ермаков Ю. И., Арзамаскова Л. Н., Кузнецов В. Л.* — Координац. химия, 1984, т. 10, № 7, с. 877—886.
38. *Моисеев И. И.* Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. — М.: ВИНИТИ, 1984, т. 13, с. 147—212.
39. *Губин С. П.* — Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1987, т. 32, № 1, с. 3—11.
40. *Арзамаскова Л. Н., Ермаков Ю. И.* — Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1987, т. 32, № 1, с. 75—81.
41. *Семиколенов В. А., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.* — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 1026—1300; № 5, с. 1247—1252.
42. *Tai A., Imachi Y., Harada T., Izumi Y.* Chem. Lett., 1981, No. 11. p. 1651—1652.
43. *Hirai H.*, J. Macromol. Sci., A, 1979, vol. 13, No. 5, p. 633—649.
44. *Ечмаев С. Б., Ивлева И. Н., Голубева Н. Д. и др.* — Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 2, с. 394—399.
45. *Сурков Н. Ф., Давтян С. П., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С.* — Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 714—720.
46. *Помогайло А. Д., Голубева Н. Д., Ивлева И. Н. и др.* — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 5, с. 1145—1151.
47. *Мороз Б. Л., Бредихин М. Н., Семиколенов В. А. и др.* Материалы IV Междун. симп. по гомогенному катализу. — Ленинград; 1984, т. 4, с. 107.
48. *Ионе К. Г.* Полифункциональный катализ на цеолитах. — Новосибирск: Наука, 1982.
49. *Уфлянд И. Е., Помогайло А. Д., Голубева Н. Д. и др.* — Кинетика и катализ, 1988, т. 29, № 4, с. 885—890.
50. *McQuade K. J., Pierantozzi R., Freeman M. B., Gates B. C.*, Prepr. Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc., 1980, vol. 25, p. 75.
51. *Pierantozzi R., McQuade K. J., Gates B. C. et al.*, J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, No. 18, p. 5436—5438.
52. *Помогайло А. Д., Никитаев А. Т., Дьячковский Ф. С.* — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 1, с. 166—170.
53. *Никитаев А. Т., Помогайло А. Д., Голубева Н. Д., Ивлева И. Н.* — Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 709—713.
54. *Кокорин А. И., Беренцвейг В. В., Копылова В. Д., Фрумкина Е. Л.* — Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 1, с. 181—187.
55. *Кокорин А. И., Беренцвейг В. В.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 10, с. 000.

56. *Кокорин А. И., Шубин А. А.* — Журн. структ. хим., 1988, т. 29, № 11, с. 000.
57. *Кокорин А. И., Шубин А. А.* — Химическая фнзика, 1988, № 5, с. 000.
58. *Рубайло В. Л., Маслов С. А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. — М.: Химия, 1989.
59. *Клюев М. В., Помогайло А. Д.* Гидрирование на металлсодержащих полимерах: особенности, проблемы, перспективы. Препринт. — Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1988.
59а. *Караханов Э. А., Дедов А. Г.* Каталитическое гидрнрование гетероциклических соединений. — М.: Изд-во МГУ, 1986.
60. *Ивлева И. Н., Помогайло А. Д., Ечмаев С. Б. и др.* — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1282—1289; 1980, т. 21, № 6, с. 1530—1534.
61. *Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Дьячковский Ф. С.* — Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 5, с. 1104—1109.
62. *Голуб А. А., Зайцев Ю. П., Зажигалов В. А.* — Укр. хим. журн., 1981, т. 47; № 8, с. 821.
63. *Помогайло А. Д., Кияшкина Ж. С., Кузаев А. И. и др.* — Высокомол. соед., А, 1985, т. 27, № 4, с. 707—714.
64. *Помогайло А. Д., Иржак В. И., Буриков В. И. и др.* — ДАН СССР, 1982, т. 266, № 5, с. 1160—1163.
65. *Клюев М. В.* — Ж. орг. химии, 1984, т. 20, № 9, с. 1908—1912.
66. *Potapov G. P.*, React. Kinet. Catal. Lett., 1983, vol. 23, No. 3—4, p. 281—284.
67. *Uematsu T., Saito F., Miura M., Hashimoto M.*, Chem. Lett., 1977, p. 113—114.
68. *Bergbreiter D. E., Chandrar R.*, J. Amer. Chem. Soc., 1987, vol. 109, No. 1, p. 174—179.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Научное издание

Фрэнк Хартли

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Новое поколение катализаторов

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов
Зам. зав. редакцией З. Ф. Ходецкая
Ст. иаучный редактор С. К. Оганесян
Мл. научный редактор Н. Н. Устякова
Художиик А. И. Чаузов
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Техиический редактор Т. А. Мирошина
Корректор Т. М. Подгориая

ИБ № 6723

Сдано в иабор 22.VIII.88. Подписано к печати 12.XII.88. Формат $60\times90^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 11,25 бум. л. Усл. печ. л. 22,5. Усл. кр.-отт. 22,5. Уч.-изд. л. 24,13. Изд. № 3/5970. Тираж 1800 экз. Зак. 478. Цена 5 р. 20 к.

Издательство «Мир» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжиой торговли. 113105, Москва, Нагатииская ул., д. 1

Ф. Хартли

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКСЫ новое поколение катализаторов

Издательство «Мир»